Beitrag

zur

Kenntnis der Pyridazine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LIBRARY UBB.

vorgelegt

von

Johann Ubber
aus Worringen.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. November 1902.

Erlangen 1903.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

45

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Dekan: Herr Prof. Dr. E. Wiedemann.

Referent: Herr Prof. Dr. C. Paal.

Meinem Vater in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549826_0017

Allgemeiner Teil.

Von den heterocyklischen Verbindungen haben die Stickstoff im Kern enthaltenden in besonderem Masse die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt. Gehören doch dahin die wichtigsten und physiologisch wirksamsten Alkaloide, die sich zumeist vom Pyridin, resp. dessen Homologen dem Chinolin ableiten. Während nun das Gebiet der Monazine, zu denen diese beiden Muttersubstanzen gehören, in umfangreichem Masse schon bearbeitet worden ist, sind die Diazine, in welchen 2 Stickstoff- und 4 Kohlenstoff-Atome einen geschlossenen Ring bilden, noch verhältnismässig wenig studiert. Je nach der Stellung der beiden Stickstoffatome zu einander sind drei isomere Formen denkbar: Pyridazin 1,2, Pyrimidin 1,3 und Pyrazin 1,4; nach Widmann[1]) genannt: Öiazin, Miazin und Piazin.

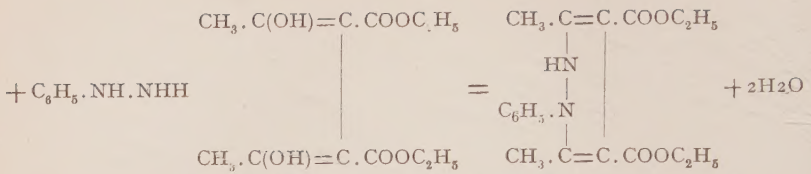
Der Name Pyridazin ist von Knorr für diesen Ring angegeben. Er hatte[2]) aus Diacetbernsteinsäureester und Phenylhydrazin ein Kondensationsprodukt erhalten, in welchem er obigen Kern vermutete. Den Körper nannte er Phenyldimethylpyridazindicarbonsäureester[3])

$$C_{12}H_{18}N_6 + C_6H_8N_2 = C_{18}H_{22}N_2O_4 + 2H_2O.$$

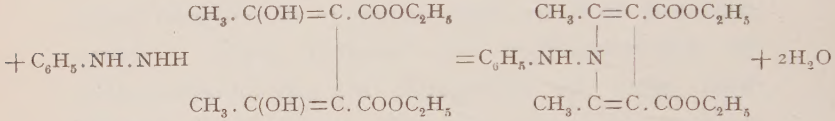
Es würde diesen Prozess folgende Strukturformel erläutern.

---

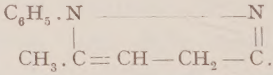
1) Journ. 38, pag. 185. — 2) Ber. 18, pag. 304 und 1568. — 3) l. cit.



Später jedoch [1]) bezeichnete er ihn als den isomeren Phenylamidodimethylpyrroldicarbonsäureester, dessen Bildung folgende Formel veranschaulicht.



Ebenso legte er [2]) — und hier wohl mit Recht — dem kurz vorher von C. Paal [3]) aus Acetophenonaceton und Phenylhydrazin erhaltenen Kondensationsprodukte den Pyridazinring zu Grunde. Kurze Zeit darauf sprach E. Fischer [4]) ebenfalls diese Ansicht aus und gab als wahrscheinlich folgende Konstitutionsformel an.



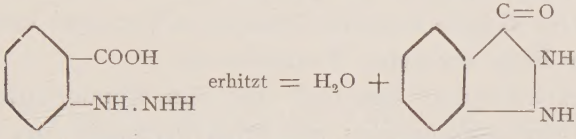
Trotzdem die den Pyridazinen entsprechenden fünfgliederigen Pyrazole, in welchen 3 Kohlenstoff- und 2 benachbart stehende Sticktoffatome einen Ring bilden, schon weitgehendes Interesse gefunden haben, — eines der wichtigsten Fiebermittel, das Antipyrin, zählt als Phenyldimethylpyrazolon zu seinen Derivaten — und der Pyridazinring vielleicht eine ähnliche physiologische Wirkung als konformes Hydrazinderivat hat, sind die Pyridazine bis jetzt wenig bearbeitet worden.

Im Nachstehenden sind die Reaktionen kurz skizziert, bei denen entweder mit Sicherheit ein Pyri-

1) Annalen 246, pag. 295. — 2) Ber. 18, pag. 305, Anm. 2. — 3) Ber. 17, pag. 914. — 4) Annalen 236, pag. 148.

dazinabkömmling entstanden ist, oder bei denen die Autoren die Möglichkeit oder Wahrscheinlichkeit dazu angeben. Vielfach existieren Analogien mit den Pyrazolsynthesen; wie z. B. die β-Ketonsäureester, β-Ketonaldehyde und β-Diketone mit Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin oder Semicarbazid[1]) unter Kondensation Pyrazolderivate liefern, so entstehen aus entsprechenden γ-Ketonsäureestern etc. Pyridazine.

Auch findet die von E. Fischer[2]) mit der Orthohydrazinbenzoesäure ausgeführte Pyrazolonsynthese



ihr Analogon in der von Richter ausgeführten Cinnolinsynthese. (Siehe unten!)

Pyridazinsynthesen.

A.

Aus γ-Diketonen:

C. Paal[3]) erhielt aus Acetophenonaceton und Phenylhydrazin (cf. oben) ein Kondensationsprodukt der Formel $C_{17}H_{16}N_2$, anscheinend ein Methylphenyldihydropyridazin.

Japp und Huntly[4]) und Japp und Klingemann[5]) stellten aus α, β-Dibenzoylstryol

$$C_6H_5.C=CH$$
$$C_6H_5.CO \quad CO.C_6H_5$$

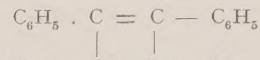
und Phenylhydrazin einen Körper der Formel $C_{28}H_{22}N_2$

---

1) a. Thiele und Stange, Annalen 283, pag. 29;
b. Theodor Posner, Ber. 34, pag. 3975.

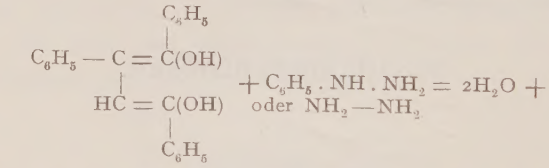
2) Ber. 13, pag. 679. — 3) Ber. 17, pag. 914. — 4) Ber. 21, pag. 551. — 5) Journal chem. Soc. 1890, pag. 671.

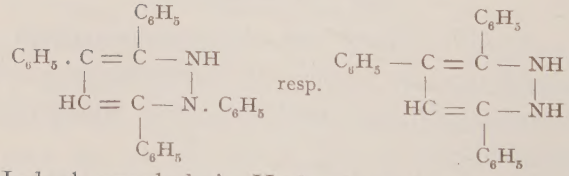
dar, dem entweder die Formel des Tetraphenylpyridazins oder des isomeren Anilidotriphenylpyrrols zukommt.

Magnanini und Angeli und, da diese die Versuche nicht fortsetzten, Klingemann[1]) bekamen aus Dibenzoylstilben  und Phenylhydrazin einen Körper der Formel $C_{34}H_{26}N_2$, der sich von dem vorigen nur durch den Mehrgehalt von C_6H_4 unterscheidet.

Der sichere Konstitutionsbeweis wurde in keinem dieser Fälle erbracht. Letzteres tat

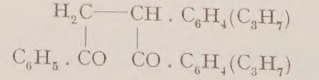
Alexander Smith[2]) bei den Kondensationen des Desylacetophenons mit Phenylhydrazin und Hydrazin, die nach folgendem Schema verliefen:





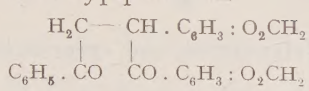
Jedoch wurde beim Hydrazin auch das um 2 Wasserstoff ärmere Oxydationsprodukt und das Monohydrazid nebenbei erhalten. Ferner stellten

Smith und Ramson[3]) aus Phenacyldesoxycuminöin



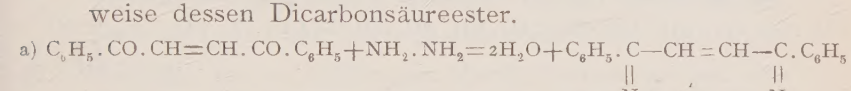
1) Annalen 269, pag. 110. — 2) Annalen 289, pag. 313 und 325. — 3) Annalen 289, pag. 321.

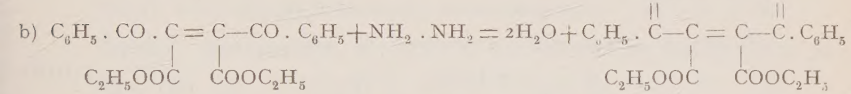
und Phénacyldesoxypiperonöin



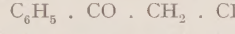
mit Phenylhydrazin die entsprechenden Pyridazinderivate dar.

C. Paal und Heinr. Schulze[1]) gewannen aus Dibenzoyläthylen und Dibenzoylmaleïnsäureester mit Hydrazinhydrat das Diphenylpyridazin, beziehungsweise dessen Dicarbonsäureester.

a) 

b) 

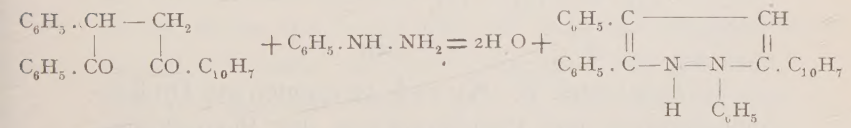
C. Paal und E. Denks[2]) aus Diphenacyl



und Phenacylaceton

mit Hydrazinhydrat das Diphenyl- resp. Phenylmethyl pyridazin. (S. Kapf und C. Paal[3]) und C. Paal[4]) hatten vorher statt deren das Di- beziehungsweise Mono-phenylhydrazon erhalten).

A. Smith und Mc. Coy[5]) erhielten aus Desyl-β-Acetonaphton und Phenylhydrazin ein Pyridazin nach folgender Formel:



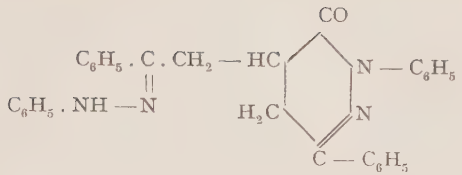
1) Ber. 33, pag. 3789 und 3798. — 2) Inaug. Dissert. Erlangen 1902. — 3) Ber. 21, pag. 3056. — 4) Ber. 17, pag. 2763. — 5) Ber. 35, pag. 2170.

B.

Aus γ-Ketonsäuren und -säureestern.

E. Fischer[1]) und später Ach[2]) stellten aus Lävulinsäure und Phenylhydrazin das Phenylmethylpyridazinon dar. Nach der Behandlung mit $POCl_3$ und KOH entstand beim Erhitzen mit rauchender HCl durch Hydrolyse Ringaufspaltung und abermaliger Ringschluss. Der so erhaltene Körper war ein Pyrazol.

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH + C_6H_5.NH.NH_2 = H_2O + CH_3.CO.CH_2.CH_2.C=O \rightarrow$$
$$\qquad\qquad\qquad



Curtius[1]) hat darauf mit seinen Schülern, analog seinen Pyrazolsynthesen aus β-Ketonsäureestern, mehrere γ-Ketonsäureester mit Hydrazinhydrat behandelt und Pyridazinone erhalten. Diese Arbeiten nahmen Gabriel und seine Schüler wieder auf und suchten aus den so erhaltenen Pyridazinonen zu den entsprechenden Pyridazinen zu gelangen, was bis dahin noch vergeblich versucht worden war. Wohl hatte Ach[2]) aus seinem Phenylmethylpyridazon durch Behandeln mit Natrium in alkoholischer Lösung ein Reduktionsprodukt erhalten, dessen Analysen annähernd auf das Methylphenylpyridazin stimmten, dessen Eigenschaften aber (z. B. Sm. P. 197—200°) den Autor veranlassten, zum wenigsten die doppelte Molekülgrösse anzunehmen. Gabriel gelang die Überführung der Pyridazinone in Pyridazine auf folgendem Wege, auf dem er gemeinsam mit seinen Schülern eine Reihe von Pyridazinderivaten darstellte[3]): Die durch Kondensation von γ-Ketonsäuren der Formel

$$X \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, COOH$$

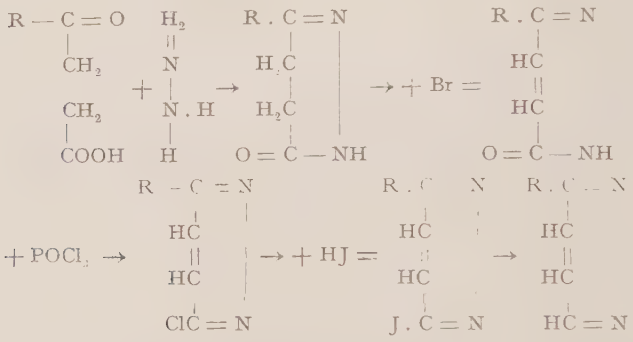
mit Hydrazinhydrat erhaltenen Pyridazinone oxydierte er mit Brom und behandelte sie dann mit Phosphoroxychlorid, wobei die Karbonylgruppe zugleich reduziert und gechlort wurde. Das so erhaltene Chlorpy-

1) Journal 50, pag. 508. »Über Derivate des Hydrazins mit geschlossener Atomverkettung.«

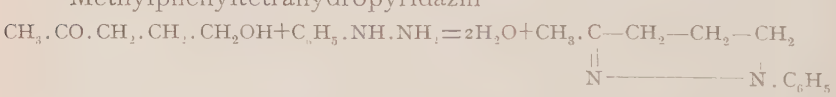
2) Annalen 253, pag. 44.

3) Ber. 32, pag. 395;
Ber. 34, pag. 3257 und 3828 und 4227.

ridazin behandelte er sodann mit Jodwasserstoff, wobei das Chlor zuerst durch Jod, dann durch Wasserstoff ersetzt und so das Pyridazinderivat erhalten wurde. Folgendes Schema erläutert den Gang:

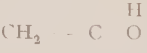


Lipp[1]) erhielt aus dem normalen Acetopropylalkohol als γ-Ketonalkohol mit Phenylhydrazin das Methylphenyltetrahydropyridazin



Dasselbe in isomerer Form stellte später Harries[2]) aus dem Pentanonal als dem Laevulinsäurealdehyd und Phenylhydrazin dar:

G. Ciamician und C. U. Zanetti[3]) erhielten

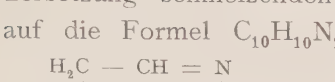


aus dem Succinaldehyd und Phenylhydrazin ein Diphenylhydrazon, welches beim Eintragen in konzentrierte Salzsäure ein Molekül Phenylhydrazin abspaltete unter Bildung eines bei 184—185° unter

1) Ber. 22, pag. 1196. — 2) Ber. 31, pag. 45. — 3) Ber. 23, pag. 1784.

Zersetzung schmelzenden Körpers, dessen Analysen auf die Formel $C_{10}H_{10}N_2$ = Phenyldihydropyridazin

oder Phenylamidopyrrol

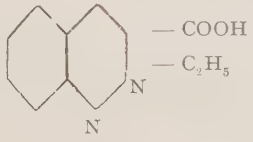


stimmten. Gegen letztere Konstitutionsformel sprachen die von den Pyrrolen abweichenden Eigenschaften des Körpers, gegen beide aber das gefundene Molekular-Gewicht, welches fast die doppelte Grösse des berechneten betrug. Die Autoren, die beim Acetonylaceton ähnliches beobachteten, nehmen an, dass der vorliegende Körper ein Pyridazin sei, bei dem zwei Moleküle sich zusammengelegt haben, und halten ihn für ein Homologes des von Ach[1]) aus Phenylmethylpyridazon vermittelst Natrium erhaltenen Reduktionsproduktes der Formel $C_{22}H_{24}N_4$.

Pyridazinderivate, welche ein oder mehrere Kernglieder mit anderen Kernen gemeinsam haben,

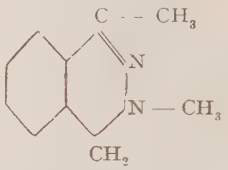
sind auch dargestellt worden.

Zuerst erhielten E. Fischer und H. Kuzel[2]) durch Reduktion von Nitrosoäthylamidozimmtsäure Ringschluss und dadurch einen Körper, den sie seiner Beziehungen zum Chinolin und zu den Hydrazinen wegen Äthylchinazolcarbonsäure nannten. Sie gaben ihm vorläufig nur nach seiner Bildung folgende Konstitutionsformel, ohne die Stellung der Seitenketten festzulegen.

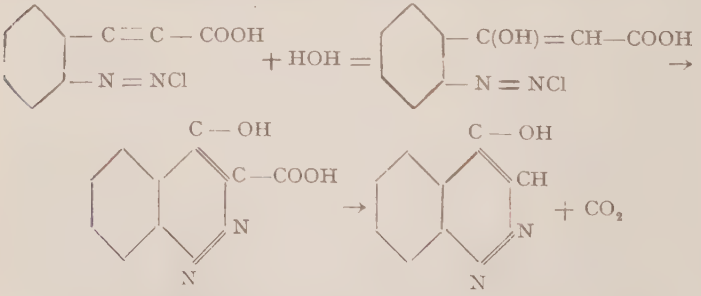


1) Annalen 253, pag. 44. — 2) Ber. 16, pag, 652.

Durch Erhitzen wurde CO_2 abgespalten und es entstand das Äthylchinazol ein isomeres von dem später durch Gabriel und Eschenbach[1]) dargestellten Dimethyldihydrophthalazin



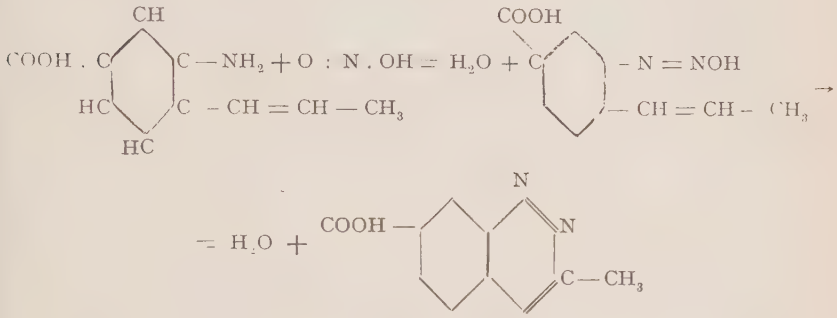
Ferner gelangte v. Richter[2]) (analog der Fischer'schen Pyrazolsynthese aus Orthohydrazinbenzoesäure) durch Diazotieren von Orthoamidopropiolsäure und Lösen des Diazochlorides in rauchender Salzsäure unter Anhydridbildung zu einem Körper. den er wegen der nahen Verwandtschaft zum Chinolin als Oxycinnolincarbonsäure bezeichnete. Beim Erhitzen spaltete sich die Carboxylgruppe ab. Der Verfasser erklärt die Bildung dadurch, dass nach der Baeyer'schen Regel[3]) durch Behandeln mit HCl sich HOH an die ungesättigten C-Atome angelagert hätte, und alsdann Ringbildung durch intramolekulare HCl-Abspaltung eingetreten sei.



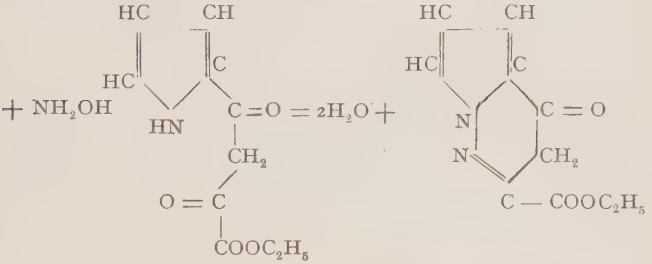
Analog erhielt O. Widmann[4]) aus der Amidopropenylbenzoesäure direkt ohne Zwischenprodukt durch Diazotieren die Methylcinnolincarbonsäure. Der Ver-

1) Ber. 30, pag. 3032. — 2) Ber. 16, pag. 680. — 3) Ber. 15, pag. 2147. — 4) Ber. 17, pag. 722.

fasser nimmt an, dass die intermediär gebildete Diazopropenylbenzoesäure nicht beständig ist, sondern sich zur Cinnolinsäure kondensiert.



Angeli[1]) gewann durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Pyrroylbrenztraubensäureäthylester unter Austritt von $2H_2O$ einen Körper, dem er folgende Konstitution zuschreibt:



Verfasser hoffte, wenn seine Ansicht richtig sei, auch beim γ-Isonitrosovaleriansäureamid Ringschluss und damit das Methylpyridazinon zu erhalten.

Jedoch findet sich bis jetzt keine weitere Angabe darüber. Wohl ist das Methylpyridazinon kurze Zeit darauf von Curtius[2]) aus der Lävulinsäure und dem Hydrazinhydrat erhalten worden und ebenso neuer-

1) Ber. 23, pag. 1797. — 2) Journal 50, pag. 524.

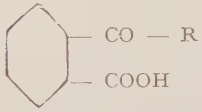
dings (siehe oben!) von H. von Pechmann[1]) aus Lävulinsäure und Semicarbazid:

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH + H_2N . CO . NH . NH_2 =$$

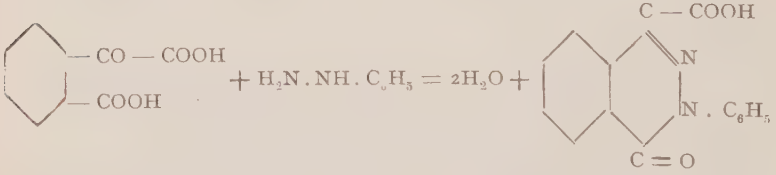
$$H_2O + CH_3 . C(=N - NH . CO - NH_2) - CH_2 - CH_2 - COOH \rightarrow = H_2O +$$

$$CH_3 . C(=N-) - CH_2 . CH_2 . C(=O) - N . CO . NH_2 + H_2O \rightarrow = CO_2 + NH_3$$

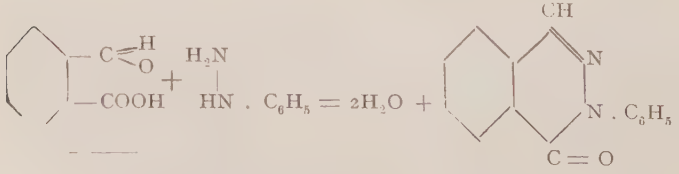
$$+ CH_3 . C(=N-) - CH_2 - CH_2 . C(=O) - NH$$

Aus Ketonorthocarbonsäuren der allgemeinen Formel  als γ-Ketonsäuren erhielten verschiedene Autoren Pyridazinderivate, so Roser[2]) mit Phenylhydrazin, Gabriel und Eschenbach[3]) mit Hydrazinhydrat. Letztere Forscher erhielten auf diese Weise das oben erwähnte Dimethyldihydrophthalazin.

Aus Carboxylphenylglyoxylessigsäure, welche ebenfalls eine γ-Ketonsäure darstellt, stellte Rob. Henriques[4]) mittels Phenylhydrazin die Phenylphenylen-pyridazoncarbonsäure dar:

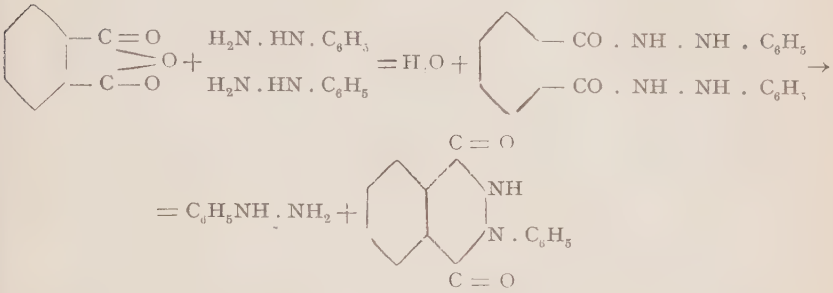


Aus Phthalaldehydsäure als γ-Aldehydsäure erhielt Racine[5]) mit Phenylhydrazin Ringschluss:

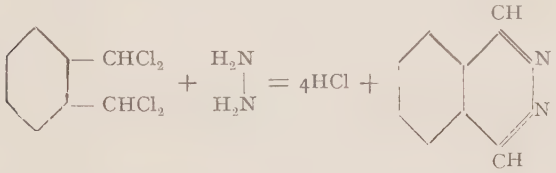


1) Ber. 33, pag. 3338. — 2) Ber. 18, pag. 802. — 3) Ber. 30, pag. 3032. — 4) Ber. 21, pag. 1607. — 5) Annalen 239, pag. 88.

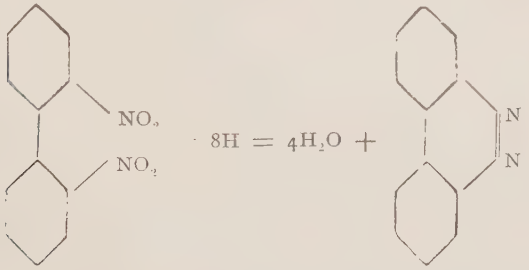
ebenso Hölte[1]) aus Phthalsäureanhydrid + Phenylhydrazin:



Zuerst wurde das Phtalazin selbst von Gabriel dargestellt durch Behandeln von ω_2-Tetrachlor-o-xylol und ω_2-Tetrabrom-o-xylol mit Hydrazinhydrat[2]).



Ferner stellte Täuber[3]) zuerst das freie Pyridazin dar aus dem Phenazon, welches er bei der Reduktion von Orthodinitrodiphenyl analog dem Vorgang der Bildung des Azobenzols erhalten hatte.



Dieses oxydierte er in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat und erhielt das pyridazintetracar-

1) Journal 36, pag. 282. — 2) Ber. 26, pag. 2210 und Ber. 28, pag. 1831. — 3) Ber. 28, pag. 451.

bonsaure Kalium, das mit Salzsäure in der Kälte behandelt das Dikaliumsalz der Tetracarbonsäure ausschied, dagegen mit 15 %iger Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt die Pyridazindicarbonsäure fallen liess. Letztere spaltete, mit 5 %iger Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt, ihre Carboxylgruppen ab und ging in das salzsaure Pyridazin über.

C.

γ-Diketone und γ-Ketonsäureester, die keinen Pyridazinring liefern.

Die oben angeführten γ-Diketone und γ-Ketonsäuren sind jedoch nicht die einzigen, die auf ihre Fähigkeit geprüft worden sind, Pyridazine zu bilden, sondern es ist noch eine Reihe anderer Verbindungen untersucht worden, bei denen negative Resultate erzielt wurden. Hierher gehören:

I. Acetonylaceton.

Mit Phenylhydrazin erhielten kein Pyridazin:

C. Paal [1]),

Ciamician und Zanetti [2]),

A. Smith und F. E. Goodell [3]),

A. Smith und Mc. Coy [4]);

ebenso nicht mit Hydrazinhydrat:

C. Paal und E. Denks [5]) und

A. Smith und Mc. Coy [6]).

II. Dimethylacetonylaceton.

Theodor Posner [7]) erhielt weder mit Phenylhydrazin noch mit Semicarbazid ein Pyridazin.

III. Desyl-α-Acetonaphthon.

1) Ber. 18, pag. 60. — 2) Ber. 23, pag. 1784. — 3) Annalen 289, pag. 311, Anm. 4. — 4) Ber. 35, pag. 2169. — 5) Inaug. Dissert. Erlangen 1902. — 6) Ber. 35, pag. 2170. — 7) Ber. 34, pag. 3985.

A. Smith und Mc. Coy [1]) bekamen mit Phenylhydrazin kein Pyridazin ebensowenig beim:

IV. Desylacetomesiton.

V. Diphenacylacetessigester.

Trotzdem derselbe ein γ-Diketon, γ- und β-Ketonsäureester zugleich ist, konnten C. Paal und A. Hoermann [2]) anscheinend nur ein Dihydrazon mit Phenylhydrazin darstellen.

VI. Mit Phenylhydrazin gaben nach Klingemann [3]) α-Phenyl-β-Benzoylpropionsäure und auch β-Phenyl-β-Benzoylpropionsäure ein Anilidopyrrol, wohingegen β-Phenyl-α-Diphenyl-β-Benzoylpropionsäure überhaupt nicht reagierte.

VII. C. Paal und Heinr. Schulze [4]) fanden beim Dibenzoylfumarsäureester mit Hydrazinhydrat sterische Hinderung. Nur bei Umlagerung in den Maleïnsäureester ging die Reaktion glatt vor sich.

Andererseits gaben einige der obigen Körper verschiedene Kondensationen je nach den Bedingungen, unter denen die Reaktion von statten ging; so das Phenacylaceton, Diphenacyl, Desylacetophenon [5]).

Es ist von verschiedenen Autoren versucht worden, Gesetzmässigkeiten und Gründe für dieses verschiedene Verhalten anzugeben. So nimmt Smith [6]) an, dass die unsymmetrischen γ-Diketone Pyridazine, die symmetrischen dagegen nur Hydrazone liefern. Dieses trifft zu bei dem von ihm untersuchten Desyl-α- und β-Acetonaphton, jedoch bei einer Reihe von andern Verbindungen nicht, worauf schon Klingemann [7]) hinweist. Neuerdings ist so auch vom Di-

1) Ber. 35, pag. 2170. — 2) Ber. 22, pag. 3226. — 3) Annalen 269, pag. 131. — 4) Ber. 33, pag. 3784. — 5) l. cit. — 6) Journ. chem. Soc. 57, pag. 648, 1890 und Annalen 289, pag. 310 und Ber. 35, pag. 2170. — 7) Annalen 269, pag. 108.

phenacyl, Phenacylaceton [1]) und in vorliegender Arbeit, vom Diacetbernsteinsäureester gerade das gegenteilige Verhalten nachgewiesen worden. Letzterer stellt auch ein symmetrisches γ-Diketon dar und kondensiert sich mit der grössten Leichtigkeit, wie unten gezeigt wird, zu einem Pyridazinderivat. Ferner spricht sich Smith [2]) für die von Fr. Baum [3]) aufgestellte Ansicht aus, dass in benachbarter Stellung befindliche Methylgruppen die Carbonylgruppen vor Angriff schützen. Allerorts ist dies auch nicht gültig, da im Diacetbernsteinsäureester und im Phenacylaceton die dem Carbonyl benachbarten Methylgruppen diesen Schutz nicht gewähren. Dagegen scheinen die zum Stickstoff orthoständigen Methylgruppen den Pyridazinkern unbeständig zu machen, da die unten beschriebenen Dimethylpyridazinderivate keine besonders beständigen Körper sind.

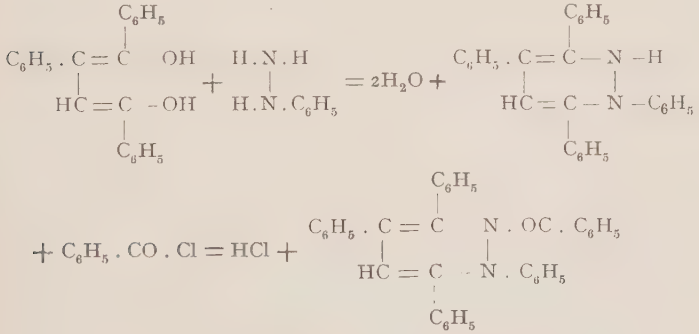
Weiterhin berichtet Th. Posner [4]) über die Beobachtung, dass in α-, β- und γ-Diketonen und -Ketonsäuren den Carbonylgruppen benachbarte alkylsubstituierte Methylgruppen oder Phenylgruppen die Kondensationsfähigkeit beeinträchtigen und Ringbildung erschweren. Es bietet dieses eine Erklärung dafür, dass beim Diphenacylacetessigester kein Ringschluss zum Pyridazin oder Pyrazolon oder ein Trihydrazon, sondern nur ein Dihydrazon gebildet wurde. Jedoch kann diese Beobachtung, wie auch schon aus der Arbeit von Posner [5]) hervorgeht, nicht verallgemeinert und auf die Kondensationen mit stickstoffhaltigen Körpern ausgedehnt werden, wenn sie sich auch für Kondensationen mit Mercaptanen als allgemein gültig erwiesen hat.

1) l. cit. — 2) Ber. 35, pag. 2170. — 3) Ber. 28, pag. 307. — 4) Ber. 34, pag. 3973 und 3976. — 5) Ber. 34, pag. 3974.

Klingemann[1]) hält die äusseren Reaktionsbedingungen für massgebend.

C. Paal und H. Schulze[2]) haben beim Dibenzoylfumarsäureester sterische Hinderung nachgewiesen.

Es bedarf wohl noch weiterer Arbeiten, bevor die Frage der Reaktionsfähigkeit der γ-Diketone und γ-Ketonsäuren als gelöst betrachtet werden kann, ebenso die Frage bezüglich deren Konstitution, die eng damit zusammenhängt. Smith[3]) neigt zu der Ansicht, dass die γ-Diketone bei den Kondensationen mit Hydrazinen nach der Enolformel reagieren, dass also keine Hydrazone, sondern Hydrazide entstehen. Für das Desylacetophenon hat er den Beweis erbracht. Das mit Phenylhydrazin von ihm erhaltene Tetraphenyldihydropyridazin gab mit Benzoylchlorid ein Monobenzoylderivat.



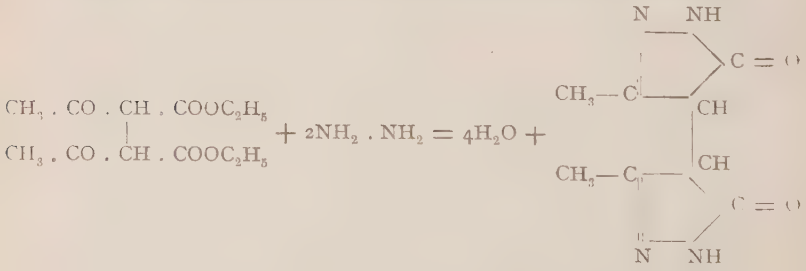
Dagegen lieferte der von mir aus dem Diacetbernsteinsäureester mit Hydrazinhydrat erhaltene Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester kein Benzoylderivat. Es war also die Reaktion nach der Ketonformel verlaufen. Demgemäss bedarf es auch hinsichtlich der Konstitutionsfrage der γ-Diketone noch weiterer Erforschung.

1) Annalen 269, pag. 108. — 2) l. cit. — 3) Annalen 289, pag. 310.

Experimenteller Teil.

I. Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetbernsteinsäureäthylester.

Vor einigen Jahren hat Curtius[1]) das Verhalten des Hydrazinhydrats gegen Diacetbernsteinsäureäther erwähnt, ohne jedoch diese Reaktion eingehender verfolgt zu haben. Er liess zwei Moleküle Hydrazinhydrat auf ein Molekül Diacetbernsteinsäureester einwirken und erhielt dabei das Methyldihydrodipyrazolon



welches in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, sonst in beinahe allen Lösungsmitteln fast völlig unlöslich war. Als Nebenprodukt erhielt er einen zweiten Körper, der quantitativ durch Einwirkung von einem Molekül Hydrazinhydrat auf ein Molekül obigen Esters entstand. Ich gelangte zu demselben Körper; jedoch ging dessen anfangs sehr undeutlicher Schmelzpunkt von etwa 60° durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser herauf bis 70—71,5°, wo alsdann der Körper glatt ohne Zer-

1) Journ. f. prakt. Chem. 50, pag. 520.

setzung zu einer schwach zitronengelben Flüssigkeit schmolz. Im Verlaufe der Arbeit beobachtete ich, dass bei Anwendung eines kleinen Überschusses von Hydrazinhydrat neben kleinen Mengen obigen Dipyrazolons der Körper direkt in reinerem Zustande erhalten wird, und verfuhr deshalb bei späterer Darstellung nach Folgendem:

40,0 gr Diacetbernsteinsäureester werden in etwa $^3/_4$ Liter Alkohol lauwarm gelöst und nach dem Abkühlen mit 15,8 gr einer 50 % Hydrazinhydrat-Lösung tropfenweise unter Umschütteln versetzt. Nach ein- bis zweistündigem Stehen wird der Alkohol bis auf etwa 150 ccm abdestilliert und nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Dipyrazolon abfiltriert, das Filter mit 100—150 ccm Alkohol nachgewaschen, und darauf das klare Filtrat unter regem Schütteln in lauwarmes Wasser von 20—25° eingetragen, bis eine schwach milchige Trübung erfolgt. Es sind hierzu etwa 5 Liter Wasser nötig. Nach kurzer Zeit fängt die Krystallisation an, und nach eintägigem Stehen in der Kälte haben sich etwa 27—30 gr reines Produkt in Form von langen, dünnen, seidenglänzenden Nadeln abgeschieden, die abgesaugt mit kaltem Wasser nachgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Mit Vorteil kann die Mutterlauge zum Fällen einer zweiten Portion des Körpers dienen. Aus der Mutterlauge kann man durch fraktioniertes Eingengen auf dem Wasserbade und Krystallisierenlassen noch die gelöste Menge erhalten, so dass die theoretische Ausbeute fast erreicht wird, jedoch sind diese Krystalle nicht rein, da der Körper durch das Erhitzen mit Wasser sich teilweise zersetzt. Die zuletzt ausgeschiedeuen Krystalle sind durch Umkrystallisieren nicht mehr völlig zu reinigen.

Die Analyse des Körpers stimmte auf den Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureäthylester

0,1483 Sbst.: 0,3079 CO_2; 0,0982 H_2O
0,1623 » 0,3386 » 0,1051 »
0,1827 » 17,9 ccm N (15° 744 mm)

Für $C_{12}H_{18}N_2O_4$ ber. C 56,69 H 7,09 N 11,02
gef. » 56,62; 56,90 » 7,40; 7,24; » 11,11

Eine Molekular-Gewichtsbestimmung bestätigte die angenommene Formel.

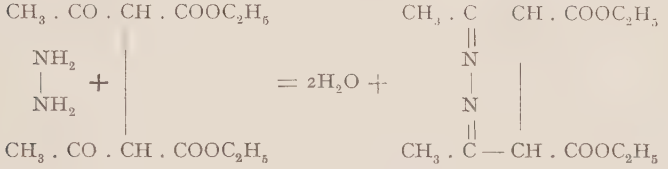
Eine Lösung von 0,1429 Substanz in 12,61 gr Benzol ergab eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,233°, die im Beckmannschen Apparate gemessen wurde.

Angenommene Molekulgrösse 254,22;
gefundene » 243,2.

In organischen Lösungsmitteln als Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther ist der Körper sehr leicht, in Eisessig, Benzol, Petroläther weniger leicht löslich, dagegen ziemlich schwer in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser. In konzentrierter alkoholischer Lösung entsteht mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung ein teilweise aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. Beim Verdünnen mit Wasser vermehrt sich derselbe. Jedoch ist das entstandene Salz, besonders die letzten ausgefallenen Fraktionen, welche erhitzt kaum noch verkohlen, mit Kalomel verunreinigt, da durch Ammoniak Schwärzung eintritt. Aus der Mutterlauge wurden beim Eindampfen lange Nadeln gewonnen, die dem Doppelsalz gleich waren, welches aus dem vermittelst Oxydation mit Salpetersäure hergestellten öligen Dimethylpyridazindicarbonsäureester mit Sublimatlösung erhalten wurde.

Zum Nachweise, ob die beiden Wasserstoffatome des vorliegenden Dihydropyridazins an die Stickstoff- oder Kohlenstoff-Atome gebunden seien, wurde die Substanz sowohl mit Benzoylchlorid allein schwach

erwärmt und längere Zeit stehen gelassen, als auch in Äther gelöst mit Benzoylchlorid und Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge geschüttelt, ohne dass eine Veränderung eingetreten wäre, Es ist somit anzunehmen, dass die Bildung des Körpers nach folgendem Schema vor sich gegangen ist und der Körper nachstehende Konstitutionsformel besitzt,



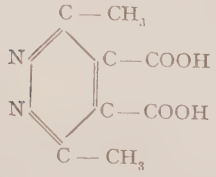
Zur weiteren Charakterisierung wurde versucht. die Substanz mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung zum Dimethylpyridazindicarbonsäureester zu oxydieren und darauf zum Dimethylpyridazin abzubauen.

Zu dem Zwecke wurde zu der kochend heissen Lösung die berechnete Menge 1 % Kaliumpermanganatlösung langsam unter Umschütteln zugegeben, alsdann noch heiss vom abgeschiedenen Manganschlamme abfiltriert, dieser zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol nachgewaschen, und das ganze Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Als Rückstand verblieb ein dickflüssiges gelbes Öl, welches bei etwa —10° teilweise zu strahlig angeordneten Krystallen erstarrte. Da ein Versuch, die gebildeten Krystalle zu isolieren, wegen des niedrigen Schmelzpunktes misslang, wurde das Rohprodukt vorerst weiter verarbeitet. Zu dem Zwecke wurde es mit der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Hierbei entstand ein weisser Krystallbrei. Nach etwa halbstündigem nachfolgenden Erhitzen auf dem Wasserbade wurde derselbe abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen. In

der Mutterlauge war nur wenig Salz mehr vorhanden, da mit Bleiacetat nur eine geringe Trübung entstand. Die ausgewaschenen und vom Alkohol befreiten Krystalle wurden in wenig Wasser gelöst und dann Salzsäure bis zur starksauren Reaktion zugegeben. Sofort fielen weisse Nadeln aus, die nach einiger Zeit abfiltriert wurden. In kaltem Wasser waren dieselben schwer, in heissem dagegen besonders unter Zusatz von Alkohol mehr löslich. Aus der wässrigen Lösung fällt die Säure manchmal erst nach tagelangem Stehen nach und nach wieder aus. Auch in konzentrierter Salzsäure ist die Säure löslich; und durch Verdünnen mit Wasser wieder fällbar. In Äther, Chloroform und Benzol ist sie fast ganz unlöslich. Die aus Alkohol und Wasser umkrystallisierte Säure zeigte den Sm. P. 225—226° unter Zersetzung. Bei etwa 195° fängt eine Gelbfärbung an, die bis zur Bräunung fortschreitet.

Die Verbrennung des Körpers ergab, dass die mit 1 Molekül Krystallwasser krystallisierte Dimethylpyridazindicarbonsäure vorlag.

0,1632 Sbst.: 0,2694 CO_2; 0,0706 H_2O
0,1770 » 0,2912 » 0,0764 »
0,1705 » 19,5 ccm N (12,5° 739 mm)
0,1602 » 18,8 » » (21° 744 mm)
1,1460 » 0,0981 Trockenverlust im Toluolbade.



Für . $1H_2O = C_8H_{10}N_2O_5$

Ber. C 44,83; H 4,70; N 13,11; H_2O 8,41.
Gef. » 45,03; 44,87; » 4,84; 4,87; » 13,31; 13,34; » 8,56.

Das Baryumsalz der Säure krystallisiert mit 3 Molekülen Krystallwasser in Form von feinen, seidenglänzenden, weissen Nadeln. Es ist in Wasser

ziemlich schwer löslich. Dargestellt wurde es durch Auflösen der Säure in wenig Wasser unter Zusatz von geringem Überschusse Ammoniak und Fällen der heissen Lösung mit Baryumchlorid. Sofort scheidet sich das Salz in feinen Nadeln aus. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden des Salmiaks gewaschen.

0,9224 Sbst.: 0,1294 Trockenverlust (16 Stunden bei 130°)
0,1123 » 0,0678 $BaSO_4$
Für $C_8H_6N_2O_4Ba \cdot 3H_2O$ ber. H_2O 14,02 Ba 35,64
gef. » 14,03 » 35,54

Ebenso fällt Strontiumchlorid und Calciumchlorid die wässrige schwach ammoniakalische Lösung der Säure, ersteres in Form mikro-krystallinischer, letzteres in Form von langen haarfeinen Nadeln. Auch Schwermetallsalze der Säure wurden durch Umsetzung des Kalisalzes dargestellt. Zu dem Zwecke löste ich die Säure in Wasser unter Zusatz von konzentrierter alkoholischer Kalilauge in schwachem Überschusse. Alsdann fällte ich das gebildete Kalisalz mit Alkohol und erhielt dasselbe nach dem Auswaschen in Form feiner Nadeln. Die Analyse ergab, dass das Salz mit 3 Molekülen Wasser krystallisiert.

0,3541 Subst.: 0,0603 Trockenverlust
0,1670 » 0,0903 K_2SO_4
Für $C_8H_6N_2O_4K_2 \cdot 3H_2O$ ber. K 24,44; H_2O 16,85
gef. » 24,28; » 17,03

In Wasser gelöst gab das Salz mit Silbernitrat einen weissen, teilweise amorphen, in heissem Wasser schwer löslichen Niederschlag. Beim Erkalten der wässrigen Lösung fielen rechteckige kleine Säulen aus. Das Salz hat die Formel $C_8H_6N_2O_4Ag_2$.

0,0795 Sbst.: 0,0418 Ag = 52,58% ber. 52,65%

Die wässrige Lösung des Kalisalzes mit Bleinitrat versetzt, gab einen mikrokrystallinischen Niederschlag,

der abfiltriert und mit wenig Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet, sich als das mit 3 Molekülen Wasser krystallisierte normale Bleisalz erwies.

0,3420 Sbst.: 0,0410 Trockenverlust im Xylolbade)
0,1259 » 0,0832 $PbSO_4$
0,3162 » 17,8 ccm N (23,5° 737 mm)
Für $C_8H_6N_2O_4Pb \cdot 3H_2O$ ber. H_2O 11,88; Pb 45,47; N 6,17
gef. » 11,99 » 45,13 » 6,28

Das Salz lässt sich nicht aus Wasser unverändert umkrystallisieren. Es löst sich teilweise in warmem Wasser und fällt sofort oder bald darauf als schwerlösliches basisches Salz aus. Ein so erhaltenes Produkt, welches in Form von feinen, schwach seidenglänzenden Nadeln krystallisiert war, gab beim Trocknen kein Wasser ab und hatte einen Bleigehalt von 49,85 %,

0,0974 Sbst.: 0,0711 $PbSO_4$.

Ebenso lässt sich das durch Fällen der wässrigen Kalisalzlösung mit Kupfersulfatlösung in Form blauvioletter hexagonaler Tafeln oder Prismen erhaltene Kupfersalz nicht aus Wasser umkrystallisieren. Auch hier entsteht ein basisches, schwer lösliches, heller gefärbtes Salz.

In noch erhöhtem Masse zeigt diese Eigenschaft das in konzentrierter Lösung des Kalisalzes mit Quecksilberchloridlösung in Form kleiner, weisser Nadeln erhaltene Quecksilbersalz, welches schon beim Auswaschen mit kaltem Wasser sich zersetzte, indem die Krystalle zu einem feinen unlöslichen Pulver zerfielen.

Mit Zinkchlorid gibt die Kalisalzlösung einen feinen krystallinischen, mit Eisenchlorid einen amorphen Niederschlag; dagegen entsteht mit Kobaltnitrat keine Fällung.

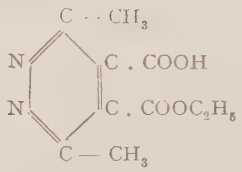
II. Darstellungsmethode der Dimethylpyridazindicarbonsäure.

Bei den fortgesetzten Versuchen aus dem Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester, die Dicarbonsäure möglichst ergiebig darzustellen, um aus dieser das Dimethylpyridazin zu gewinnen, erwies sich folgende Methode als die beste.

In ein durch Eis-Kochsalz-Mischung im Reagensglase stark abgekühltes Gemisch von 1 Teile rauchender und 2 Teilen konzentrierter reiner Salpetersäure wird unter fortwährendem Kühlen und Schütteln die gleiche Menge Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester in kleinen Mengen nach und nach eingetragen, wobei derselbe unter Entwickelung gelbbrauner Dämpfe klar gelöst wird. In der mit gleichen Teilen Wasser verdünnten Flüssigkeit wird anfangs durch Baryumkarbonat und zuletzt durch konzentrierte Barytlauge die Salpetersäure neutralisiert und dann konzentrierte heisse Barytlauge in berechneter Menge, so dass ein kleiner Überschuss vorhanden ist, zur Verseifung des entstandenen hier öligen Dimethylpyridazindicarbonsäureesters zugegeben. Alsdann wird eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Verseifung alsbald glatt vor sich geht. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Baryumsalz abfiltriert, zweimal mit Wasser gedeckt und alsdann mit Natriumcarbonatlösung in geringem Überschuss ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Baryumsalz lässt sich nämlich nur durch konzentrierte Säuren in der Hitze zersetzen, während das Natronsalz durch Ansäuern mit Salzsäure glatt die Säure fallen lässt. Die von dem Baryumcarbonat befreite Natronsalzlösung wird samt eingedampften Waschwässern mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert

und hierdurch die Säure in ziemlich reinem Zustande und fast quantitativer Ausbeute abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus Wasser ist dieselbe völlig zu reinigen.

Dimethylpyridazindicarbonsäuremonoaethylester.

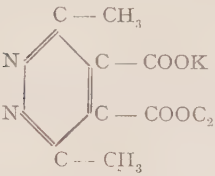


Da die Ausbeute bei der Darstellung der Dimethylpyridazindicarbonsäure, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und nachfolgende Verseifung, eine geringe war, wurde versucht aus dem zur Trockne gebrachten Oxydationsprodukte die einzelnen Bestandteile zu isolieren.

Beim Auflösen in Alkohol blieb ein nicht beachtenswerter Rückstand, der in Wasser löslich war und mit Säuren einen Niederschlag gab. Obige alkoholische Lösung wurde durch Ätherzusatz getrübt. Nach dem Überschichten der Lösung mit Äther krystallisierten beim Stehen strahlig angeordnete Prismen aus, die anfänglich weiss gefärbt waren, bald aber eine schwach zitronengelbe Färbung annahmen. Auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther zeigten sie beim Veraschen gemäss der Flammenreaktion des Rückstandes einen Kaligehalt. In Wasser waren dieselben sehr leicht löslich. Die Lösung färbt sich alsbald dunkelgelb bis braun und nimmt einen eigentümlichen Geruch an.

Eine Kalium-Bestimmung des umkrystallisierten Salzes ergab, dass der Körper 14,93 % Kali enthielt und somit das Kalisalz des 1,6 Dimethylpyridazindicarbonsäuremonoäthylesters war.

0,1850 Sbst.: 0.0615 K_2SO_4

Für  = $C_{10}H_{11}N_2O_4K$ ber. 14,93 K
gef. 14,93 »

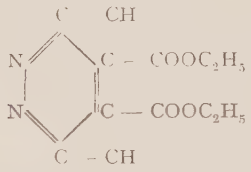
In wenig Wasser gelöst fällt aus dem Kalisalz durch Übersättigen mit Salzsäure die freie Estersäure in Form eines schmutzig weissen krystallinischen Niederschlages aus. In feuchtem Zustande ist die Säure nicht haltbar. In Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Essigäther ist sie ziemlich leicht löslich, schwer dagegen in Chloroform, Benzol und Petroläther. In reinem Zustande kann die Säure gewonnen werden durch Ansäuern der konzentrierten wässrigen Kalisalzlösung mit Salzsäure und sofortiges Ausschütteln des entstandenen Breies mit Essigäther bis zur Erschöpfung. Die mit Natriumsulfat getrockneten Essigätherauszüge werden alsdann im Vacuumexsiccator bis zur Krystallisation eingedampft und die auf diese Weise konzentrierte Lösung mit Petroläther gefällt. Die so erhaltenen schmutzig weissen Krystalle schmelzen bei 155—156° unter Bräunung und Gasentwickelung. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1572 Sbst.: 0,3083 CO_2; 0,0775 H_2O
0,1575 » 17,2 ccm N (10,5° 736 mm)
Für $C_{10}H_{12}N_2O_4$ ber. C 53,53, H 5,39, N 12,53
gef. » 53,49 » 5,51 » 12,73

Beim Versuche aus der freien Säure durch Auflösen in Wasser und überschüssigem Ammoniak und darauf folgendes Versetzen mit Baryumchlorid in der Kälte ein Baryumsalz darzustellen, fand sofort eine Zersetzung statt, so dass nur ein amorphes schmieriges Salz erhalten werden konnte. Es ist also auch die Dimethylpyridazinestersäure wenig beständig, wäh-

rend die entsprechende Dihydrosäure überhaupt nicht isoliert werden konnte.

Dimethylpyridazindicarbonsäureester.



Aus dem Filtrat von dem in alkoholischer Lösung mit Äther gefällten Oxydationsprodukte erhielt ich nach dem Abdampfen (welches zuletzt im Vacuumexsikkator stattfand) einen zweiten krystallinischen Körper in geringer Menge. Derselbe ist ausser in Äther auch in Chloroform, Alkohol, Aceton etc. leicht löslich, wird aber auf Zusatz von Wasser aus letzteren beiden Lösungsmitteln wieder gefällt. Er wurde auch so gereinigt und in Form von feinen Prismen oder Blättchen erhalten, die bei 102—103,5° ohne Zersetzung schmolzen. Die Analyse ergab, dass der Dimethylpyridazindicarbonsäureäthylester vorlag.

0,1558 Sbst.: 0,3261 CO_2, 0,0876 H_2O
0,1727 » 17,1 ccm N (14,5° 731,5 mm)
Für $C_{12}H_{16}N_2O_4$ ber. C 57,10, H 6,54, N 11,13
gef. » 57,09 » 6,29 » 11,31

In etwas besserer Ausbeute lässt sich der Körper gewinnen durch Lösen des Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureesters in der 10 fachen Menge Aceton und Versetzen mit berechneter Menge lauwarmer 4 % Kaliumpermanganatlösung. Nach dem Abfiltrieren des Manganschlammes wird das Aceton abdestilliert, die erkaltete Lösung mit Äther extrahiert und der Ätherextrakt aus Wasser und wenig Alkohol umkrystallisiert.

Durch Oxydation mit Salpetersäure konnte ich

dagegen nur ein öliges, auf keinerlei Art zur Krystallisation zu bringendes Präparat erhalten, welches in Alkohol gelöst mit Quecksilberchlorid ein in schönen, langen, derben Nadeln krystallisiertes Salz ergab. Letzteres wurde aus Wasser mehrmals umkrystallisiert und zeigte folgende Zusammensetzung:

0,4705 Sbst.: 25,9 ccm N (21° 744,5 mm) = 6,26 % N
0,4122 » 22,8 » » (22° 738,5 = 6,21 % N (Mittel: 6,24 % N)

Diesem Stickstoffgehalte entspricht ein Gehalt von 56,04 % Ester.

0,3733 Sbst.: 0,1994 AgCl = 13,21 % Cl
0,3733 » 0,1626 HgS = 37,54 % Hg.

Für $HgCl_2$ aus dem gefundenen Quecksilbergehalte berechneter Gehalt an Chlor: 13,29. gef. 13,21

Aus der Stickstoff-Bestimmung

berechneter Gehalt	an	Ester	56,04 %
gefundener	»	Cl	13,21 %
»	»	Hg	37,54 %
		Sa.	106,79 %

Nochmals umkrystallisiert zeigte das Salz ähnliche Zusammensetzung.

0,2981 Sbst.: 0,1344 HgS = 38,86 % Hg.
0,4779 » 26,0 ccm N (22° 737 mm) = 6,10 % N

Diesen Resultaten würde folgende Zusammensetzung entsprechen:

Ester	55,41 %
Cl	13,75 %
Hg	38,86 %
Sa.	108,02 %

Es ist also ein Körper vorhanden als Verunreinigung, der höheren Stickstoffgehalt hat als der Dimethylpyridazindicarbonsäureester, vielleicht der durch partielle Verseifung entstandene, bei 55—57° schmelzende Monoester. Aus demselben Grunde kann wohl

der Diester selbst auch nicht zum Krystallisieren gebracht werden. (Auch durch Zerlegen des Quecksilberchloriddoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff wurde wieder ein öliger Körper erhalten). Dass der Dimethylpyridazindicarbonsäureester in Wirklichkeit als Hauptoxydationsprodukt vorliegt, geht daraus hervor, dass, wie oben gezeigt, aus dem öligen Oxydationsprodukte die Dimethylpyridazindicarbonsäure in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde.

Auch aus reinem Dimethylpyridazindicarbonsäureester wurde durch Versetzen der alkoholischen konzentrierten Esterlösung mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung und nachfolgendes Fällen mit Wasser ein Doppelsalz dargestellt, welches aus feinen Nadeln bestand, die im übrigen sich dem oben beschriebenen Salze ähnlich verhielten. Dieselben wurden, um ein Auswaschen des Sublimates zu vermeiden, nicht umkrystallisiert, sondern nach dem Absaugen nur drei mal mit Wasser gedeckt und getrocknet.

Das Präparat zeigte folgende Zusammensetzung:

0,3281 Sbst.: 0,1401 HgS = 36,80 % Hg

0,3281 » 0,1703 AgCl = 12,83 % Cl

Für $HgCl_2$ aus dem gefundenen Quecksilber-Gehalte berechneter Gehalt an Chlor 13,03. Gef. 12,83.

0,4142 Sbst.: 21,6 ccm N (24° 738 mm) = 5,84 % N

0,2636 » 13,6 » » (24° 738 mm) = 5,77 % N Mittel 5,80 % N

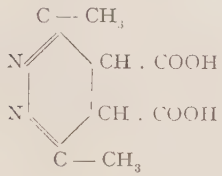
Diesem gefundenen Stickstoffgehalte entspricht ein Gehalt an Diester von 53,30 %.

Für $C_{12}H_{10}N_2O_4 . HgCl_2$ ber. Diester 48,19, Hg 38,27, Cl 13,55 %

gef. » 53,30 » 36,80 » 12,83 %

Es liegt also auch hier ein Doppelsalz mit unbestimmtem Quecksilberchloridgehalte vor, ebenso wie bei dem später beschriebenen Dimethylpyridazinmonocarbonsäureester und dem Dimethylpyridazin selbst.

Versuche zur Gewinnung der Dimethyldihydropyridazindicarbonsäure.



Die dahin zielenden Versuche blieben ohne bestimmten Erfolg. Sowohl mit alkoholischer Kalilauge als auch alkoholischer Natronlauge und mit Baryumhydrat in alkoholisch-wässriger Lösung wurde bei der Verseifung in der Wärme ein in der alkoholischen Lauge schwer lösliches Salz erhalten, das sich an der Luft sofort gelb färbte. Das Kali- und Natronsalz war in Wasser leicht, das Baryumsalz dagegen äusserst schwer löslich. Beim Glühen der Salze trat nur eine geringe Schwärzung, manchmal auch eine geringe Verkohlung ein. Beim Versuche durch Säure die freie Dihydrosäure abzuscheiden, entstand jedesmal eine heftige Kohlensäureentweichung und einige Male schieden sich auch wenige weisse Krystallnadeln ab, die in der Lösung sich sofort gelb färbten, während der grösste Teil der Lauge verharzte und stark basischen Geruch zeigte. Die abgeschiedenen Krystalle besassen den Sm. P. 197—203° unter nach und nach stärker werdender Bräunung und Zersetzung. Beim Versuche, dieselben aus Wasser umzukrystallisieren, entstand eine stark gelbgefärbte Lösung und plötzliche Gasentwicklung, die eine Zeitlang andauerte. Nach längerem Stehen hatten sich wenige Nadeln abgeschieden, die den Sm. P. 225—226° zeigten und mit der Dimethylpyridazindicarbonsäure identisch waren. Entweder lag in obigem bei 197—203° schmelzenden Körper die unbeständige und leicht oxydable

Dihydrosäure vor, oder die oxydierte Säure war mit einem andern Körper verunreinigt, der durch Umkrystallisieren in Wasser zersetzt und entfernt wurde. Gegen ersteres spricht das Verhalten des Körpers gegen Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung, welches er nicht reduziert.

Eine vorgenommene Verbrennung gab folgende Zahlen:

0,2071 Sbst.: 0,3682 CO_2, 0,0958 H_2O

denen gemäss doch die Dimethyldihydropyridazindicarbonsäure vorzuliegen scheint.

Für $C_8H_{12}N_2O_4$ ber. C 48,45, H 5,08
gef. » 48,49, » 5,11

Zur genauen Bestimmung des Körpers reichte die Substanz nicht.

Das durch alkoholische Kalilauge bei der Verseifung unter Ausschluss der atmosphärischen Kohlensäure erhaltene, in Alkohol nicht gelöste Salz wurde zur Reinigung in Wasser gelöst (wobei sofort Gelbfärbung und Geruch nach der freien Base auftrat) und wieder mit Alkohol gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurden die Mutterlaugen durch Abdestillieren des Alkohols eingeengt. In dem übergegangenen Alkohol machte sich auch, ebenso wie in der ursprünglichen Lauge, der basische Geruch bemerkbar. Auch gab das Destillat mit Quecksilberchlorid einen weissen amorphen Niederschlag, ebenso wie die ätherische Ausschüttelung des Destillationsrückstandes. Letzterer wurde beim Erhitzen anscheinend reduziert, da eine schmutzige Graurotfärbung eintrat. Der Ätherauszug des Destillationsrückstandes wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und über Baryumoxyd destilliert. Hierbei ging von 160 —214° etwa ein schwach gelblich gefärbtes, öliges

Destillat über, welches mit Wasser nicht mischbar, in Alkohol und Äther dagegen leicht löslich war. Mit Quecksilberchlorid entstand ein weisser, bald gelbrosa werdender, mit Kupfersulfat ein graugrüner und mit Silbernitrat ein schmutzig weisser Niederschlag.

Letzterer wird aber alsbald zum metallischen Silber reduziert. Aus der vom abgeschiedenen Silber befreiten gelben Lösung kann durch Äther ein stark riechendes Öl gewonnen werden. Mit Pikrinsäure gibt obige Base eine Trübung, die aber sofort verschwindet. Im Vacuumexsikkator hinterbleibt daraus ein harziger Rückstand. Mit Platinchlorid gibt die Base ebenso vorübergehend eine Trübung, im Vacuum eingetrocknet aber federförmig aneinander gelagerte Nadeln. Dieselbe Form zeigte auch die nach dem Zusatze von Salzsäure im Vacuum eingetrocknete Base.

Bei einem weiteren vergeblichen Versuche zur Gewinnung der Dimethyldihydropyridazindicarbonsäure, wurde auf folgendem Wege versucht, die entstandene Base aus der saueren Lauge zu isolieren. Zu dem Zwecke wurde letztere nach dem Abdestillieren des grössten Teiles des Alkohols durch Eindengen im Vacuumexsikkator zur Trockne gebracht. Nachdem sich die direkte Destillation des Trockenrückstandes im Vacuum unter Zusatz von Ätznatron als nicht geeignet erwiesen hatte, wurde derselbe in wenig Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Es gingen kaum merkliche Anteile in den Äther über. Alsdann wurde mit Natronlauge übersättigt und wiederum mit Äther ausgeschüttelt. Der mit Natriumsulfat getrocknete, dunkelgelb bis braun gefärbte Ätherauszug wurde mit Tierkohle geschüttelt, ohne dass eine besondere Entfärbung eintrat, und darauf der Äther abdestilliert. Der Rückstand war harzig

braun, in Alkohol vollständig und leicht, im Wasser dagegen wenig löslich. Ein Teil wurde mit Salzsäure im Vacuum eingetrocknet. Es zeigten sich nach einiger Zeit wiederum zerfliessliche federartig verzweigte Prismen von braunem Harze umschlossen, ein Umstand, welcher die weitere Verarbeitung unmöglich machte.

Zum Nachweise, ob die beiden Wasserstoffatome des in obiger Base eventuell anwesenden Dimethyldihydropyridazins an Stickstoff oder Kohlenstoff gebunden seien, und wenn ersteres der Fall sei, um an Stelle der anscheinend öligen Base deren krystallisiertes Benzoylprodukt zu erhalten, versuchte ich in wässriger Anschüttelung unter Natronlaugezusatz zu benzoylieren, ohne aber eine Einwirkung beobachten zu können.

Untersuchung des bei der Verseifung abgeschiedenen Kalisalzes.

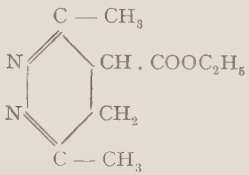
Das bei obigen Verseifungsversuchen mit alkoholischer Kalilauge abgeschiedene Kalisalz, welches voraussichtlich das dimethyldihydropyridazindicarbonsaure Salz sein würde, erwies sich nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol als reines Kaliumcarbonat, da es beim Erhitzen nicht mehr verkohlte, mit Salzsäure aber aufbrauste. Die letzte beim Umkrystallisieren erhaltene Mutterlauge gab mit Quecksilberchlorid auch nur noch eine ganz geringe Trübung.

Obige Versuche hatten als positives Resultat ergeben, dass bei der Verseifung mit Ätzalkalien und Ätzbaryt Kohlensäure abgespalten wurde unter Bildung eines basischen Körpers.

Um dieses zu verhindern, wurde versucht, mit

alkoholischem Ammoniak durch Erhitzen im geschlossenen Rohr zu verseifen, jedoch ohne dass eine Einwirkung erzielt wurde, weshalb ich nochmals zum alkoholischen Kali zurückgriff.

Darstellung des Dimethyldihydropyridazinmonocarbonsäure-aethylesters.

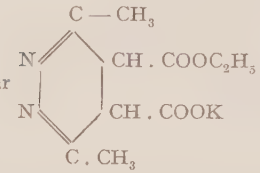


Ein Verseifungsversuch mit 2 Molekülen Ätzkali auf ein Molekül Ester, bei dem nur kurze Zeit erwärmt wurde, ergab bei der Zersetzung des abgeschiedenen Salzes mit Salzsäure unter reichlicher Kohlensäure-Entwickelung in geringer Menge einen Körper, der bei 112° ohne Zersetzung zu einem schwach gelben Öle schmolz. In Alkohol gelöst und mit alkoholischer Natronlauge erhitzt, gab derselbe einen Niederschlag.

Eine zur Orientierung vorgenommene Analyse deutete auf den Dimethyldihydropyridazinmonocarbonsäureester hin. Um den Körper in grösserer Menge und in reinem Zustande zu erhalten, löste ich jetzt bei einem neuen Versuche den Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester in 30 Teilen absolutem Alkohol, setzte auf je ein Molekül Ester 2 Moleküle Ätzkali in Alkohol gelöst zu und liess längere Zeit bei Winterkälte im Freien stehen. Nach einigen Wochen hatten sich derbe Nadeln abgeschieden, die zum grössten Teile in absolutem Alkohol löslich waren. Der unlösliche Rest erwies sich als Kaliumcarbonat. In den aus den ersten beiden alkoholischen Auskochun-

gen abgeschiedenen Krystallen wurde der Kaligehalt bestimmt.

I. Fraktion: 0,3137 Sbst.: 0,0996 K_2SO_4 = 17,17 % K
II. » 0,3301 » 0,1094 » = 17,92 % »

Für  = $C_{10}H_{13}N_2O_4K$ ber. 14,81 % K

Beim Ansäuern des Kalisalzes mit Salzsäure schied sich unter starker Kohlensäure-Entwickelung ein fettartig aussehender Körper ab, der beim Reiben bald krystallinisch erstarrte. In starkem Überschusse von Salzsäure ist derselbe klar löslich. Es wurde deshalb die stark angesäuerte Lösung mit Ammoniak übersättigt, wobei sich anscheinend der Niederschlag vermehrt. Der so erhaltene Körper löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, schwer dagegen in kaltem Wasser, viel leichter in heissem. Aus letzterem wurde er unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisiert und in flachen, ziemlich grossen, weissen bis schwach zitronengelb gefärbten Rhomboedern erhalten, die bei 108 -110° ohne Zersetzung zu einer gleichgefärbten Flüssigkeit schmelzen.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Resultate:

0,1478 Sbst.: 0,3194 CO_2, 0,1052 H_2O
0,1238 » 0,2700 » 0,0874 »
0,1663 » 22,2 ccm N (12,25° 747 mm).

Es liegt also der Dimethyldihydropyridazinmonocarbonsäureester vor.

Für $C_9H_{12}N_2O_2$ ber. C 59,28 H 7,74 N 15,41
gef. » 58,94 » 7,96 » 15,70

Zur Bestätigung wurde noch eine Molekulargewichts-Bestimmung nach der kryoskopischen Methode

vorgenommen, bei welcher letztere als 186,5 bestimmt wurde. Berechnet 182,17.

0,2733 Substanz in 12,527 Benzol gelöst gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,585°.

An der Luft ist er nicht haltbar. Er färbt sich dunkel, indem wahrscheinlich der um 2 Wasserstoffatome ärmere Ester entsteht. Ebenso verhielt sich auch ein im geschlossenen Gefässe aufbewahrtes Präparat. Nach einigen Monaten war der Sm. P. auf 50—65° heruntergegangen und neben Braunfärbung ein eigentümlicher Geruch aufgetreten, ähnlich dem des freien Dimethylpyridazins. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali spaltet sich auch die zweite Carboxylgruppe ab. Das abgeschiedene Salz erwies sich als Kaliumcarbonat. Silbernitrat wird von dem Ester reduziert, Sublimat als weisser Niederschlag gefällt. Derselbe wird ebenso wie der ihm entsprechende Niederschlag des Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureesters durch Ammoniak geschwärzt. Auch konnten aus der Mutterlauge schmutzig gelbweisse Nadeln isoliert werden, die sich als Quecksilberchloridsalz des oxydierten Monoesters erwiesen. Es ist also auch hier Oxydation des Esters und Reduktion des Quecksilberchlorids eingetreten. Goldchloridlösung bildet in der Kälte ein krystallinisches Doppelsalz, welches beim Stehen in der Kälte nach kurzer Zeit, in der Wärme dagegen sofort reduziert wird. Wird der Ester mit Salzsäure gelöst und im Vacuum eingedunstet, so entstehen unter Braunfärbung und Harzabscheidung wenige leicht zerfliessliche Krystalle.

Die Bildung des Körpers erfolgt anscheinend nach oben gesagten über das estersaure Salz, welches beim Ansäuern statt der freien Dihydroëstersäure unter Abgabe von Kohlensäure den Monoëster fallen

lässt. Aber auch direkt spaltet alkoholisches Kali unter Bildung des Monoesters eine Karboxylgruppe ab, wie das folgende beweist.

Die von dem ausgeschiedenen Verseifungsprodukte abfiltrierte alkoholische Mutterlauge wurde durch Einleiten von Kohlensäure von dem überschüssigen Kalihydrat befreit und im Vacuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand löste sich teilweise sehr leicht in kaltem Wasser, während der ungelöst gebliebene Teil nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Alkohol sich als Monoester erwies.

In der wässrigen Lösung des Abdampfrückstandes der alkoholischen Mutterlauge vom Verseifungsprodukte war ebenso wie in der Lauge von letzterem, aus dem durch aufeinanderfolgendes Übersättigen mit Salzsäure und Ammoniak der Monoester abgeschieden war, sicherlich ein organisches Kali- resp. Ammonsalz, vielleicht das der Dimethyldihydropyridazindicarbonsäure, zu vermuten. Darauf weist besonders hin die schlechte Ausbeute an Monoester, sowohl insgesamt, als auch aus dem ursprünglich abgeschiedenen und aus absolutem Alkohol umkrystallisierten Verseifungsprodukte allein. So wurde in zwei Versuchen aus

a) 4,1 Kalisalz 2,3 gr
b) 9,3 » 3,3 gr

nicht umkrystallisierter Monoester erhalten. Diese Voraussetzung bestätigte sich, indem die Mutterlauge des Monoesters mit Baryumchloridlösung einen schwerlöslichen Niederschlag gab. Auch die wässrige Lösung des Trockenrückstandes der Verseifungsmutterlauge gab nach dem Abfiltrieren einer geringen Menge durch Salzsäure und Ammoniak abgeschiedenen Monoesters, mit Baryumchlorid einen Niederschlag, der sich als mit dem obigen identisch erwies. Beide gaben

beim Zersetzen mit koncentrierter Salzsäure in wässriger Anschüttelung eine Säure, die erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Schwefelsäurezusatz frei von anorganischen Bestandteilen war. Die rein weiss gefärbten Prismen zeigten den Sm. P. 225—226° unter Zersetzung und Verkohlung und erwiesen sich so als Dimethylpyridazindicarbonsäure. Eine vorgenommene Analyse bestätigte die Identität mit der schon oben beschriebenen Säure.

0,2656 Sbst.: 0,4354 CO_2, 0,1122 H_2O
0,2029 » 23,3 ccm N (13° 733,5 mm)
Für $C_8H_8N_2O_4 . H_2O$ ber. C 44,83 H 4,70 N 13,11
gef. » 44,71 » 4,72 » 13,23

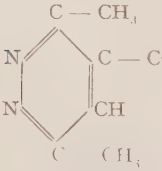
Oxydation des Dimethyldihydropyridazinmonocarbonsäureesters.

Dieselbe erfolgte analog der schon oben beschriebenen Oxydation des Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureesters glatt und leicht durch vorsichtiges Eintragen von gleichen Gewichtsteilen Dihydroester in ein Gemisch von 1 Teil rauchender und 2 Teilen koncentrierter Salpetersäure, wobei mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde. Die entstandene dunkelgelbe, klare, salpetersaure Lösung wurde alsbald unter fortgesetztem Kühlen vorsichtig mit Ammoniak übersättigt — Ätzalkalien sind hierzu nicht angebracht, da sonst Verseifung erfolgt — und mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Der gelbe Ätherauszug wurde mit Natriumsulfat und wenig Tierkohle geschüttelt und dann zuerst durch Abdestillieren und zuletzt durch Einengen im Vacuum zur Trockne gebracht. Die resultierenden gelben Krystalle wurden zur Entfernung etwa beigemengten Ammoniumnitrates nochmals in Chloroform gelöst, die Lösung im Vacuum verdunstet, die erhaltenen Krystalle abermals

in Äther gelöst und so durch Verdunsten im Vacuum in Form von rein dunkelgelben Prismen, die bei 55—57° unzersetzt schmelzen, wieder erhalten. Dieselben sind in allen organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich, ebenso auch in Wasser. Selbst Ligroin löst den Körper ziemlich leicht. Aus der heissen Lösung in letzterem scheidet sich derselbe erst ölig, bald darauf aber schön strahlig krystallinisch aus. Auch beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum bilden sich schöne Krystalle.

Die Analyse ergab, dass der Dimethylpyridazinmonocarbonsäureester vorlag.

0,1877 Sbst.: 0,4124 CO_2, 0,1132 H_2O
0,1367 » 18,3 ccm N (11° 739 mm)



Für $C_9H_{12}N_2O_2$ = ber. C 59,94, H 6,71, N 15,54
gef. » 59,92 6,74 15,62

Mit Goldchlorid gibt der Ester kein Salz, dagegen wird er in wässriger Lösung durch Sublimat in Form weisser Nadeln gefällt. Dieselben lassen sich aus Wasser umkrystallisieren, färben sich aber dabei schmutzig weiss und zeigen grosse Neigung zum Verharzen. Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

0,3170 Sbst.: 0,1974 HgS = 53,67 % Hg, 0,2433 AgCl = 18,98 % Cl
Für $HgCl_2$ aus dem gefundenen Quecksilber-Gehalte berechneter Gehalt an Chlor 19,04 %, gef. 18,98.

0,3547 Sbst.: 13,4 ccm N (20,5° 745,5 mm) = 4,31 % N.
Der dem Stickstoff entsprechende Gehalt an Monoester wäre 27,65 %
gefundener Gehalt an Cl 18,98
» » Hg 53,67
Sa. 100,30 %

Es liegt also auch hier ein unbestimmt zusammengesetztes Doppelsalz vor, welches wahrscheinlich

dadurch entstanden ist, dass das ursprünglich äquimolekular zusammengesetzte Salz mit 23,58 % Monoester beim Umkrystallisieren einen Teil des Quecksilberchlorides verloren hat. Hierauf deutet auch die leichte Zersetzbarkeit beim Umkrystallisieren hin.

Gewinnung des Dimethylpyridazins.

Bei den oben beschriebenen Versuchen zur Gewinnung der Dimethyldihydropyridazindicarbonsäure war mit Deutlichkeit zu Tage getreten, dass bei der Verseifung mit Ätzalkalien und Ätzbaryt statt der erwarteten Säure unter Kohlensäure-Abspaltung eine anscheinend leicht zerzetzliche Base entstand. In dieser war das Dimethyldihydropyridazin zu vermuten. Mittlerweile angestellte Versuche durch Erhitzen mit Salzsäure Abspaltung der Karboxyle zu erreichen und zu obiger Base zu gelangen, hatten, wie unten gezeigt wird, ergeben, dass neben andern basischen Körpern hier leicht Hydrazin abgespalten wird. Aus diesem Grunde versuchte ich nochmals obige bei der Verseifung mit Ätzalkalien und Ätzbaryt entstandene Base zu isolieren. Bei den Vorversuchen, welches von den drei Alkalien am besten Kohlensäure abspaltend wirkte, erwies sich der Ätzbaryt am geeignetsten. Nach längerem Kochen bestand der abgeschiedene Brei nach dem Waschen aus reinem Baryumkarbonat, da er beim Glühen nicht mehr verkohlte, aber mit Salzsäure aufbrauste, wohingegen die entsprechenden Natron- und Kalisalze etwas organische Substanz enthielten. Es wurden deshalb 40,0 Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester mit 125,0 Ätzbaryt innig verrieben, und das Gemisch in einem starkwandigen geräumigen Kolben mit 250,0 Wasser angeschüttelt und im Ölbade am Rückflusskühler unter Kalilauge-

Verschluss zum Sieden gebracht. Der ursprünglich dicke Brei wird hierbei nach und nach dünnflüssiger. Nach zweitägigem Kochen wurde das abgeschiedene Baryumcarbonat abgesogen, die Lauge mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, wiederum filtriert und alsdann mit Kaliumkarbonat ausgesalzen. Die gelbbraune Ölschicht wurde abgehoben und darauf noch das abgesaugte Baryumkarbonat mit der Kaliumkarbonatlauge gemischt und das Ganze mit Äther ausgeschüttelt. Bei genüggend starker Lauge geht dies ohne Emulsion gut von statten. Der mit Kaliumkarbonat getrocknete Ätherauszug wurde abdestilliert und alsdann der Rückstand mit dem abgehobenen Öle vereinigt. Beide reduzierten ammoniakalische Silberlösung, wenn auch nicht in starkem Masse. Da voraussichtlich das Dimethylpyridazin beständiger als das Dimethyldihydropyridazin sein würde, wurde das Ganze mit reinem 30 % Wasserstoffsuperoxyd (Merk), welches vorher mit Wasser verdünnt war, in wässriger Lösung oxydiert bis ammoniakalische Silberlösung nicht mehr reduziert wurde. Hierbei zeigte sich, dass bei weitem nicht die theoretisch erforderliche Menge verbraucht wurde. Bei der Reaktion trat ein kampfer- oder mentholartiger, zugleich schwach basischer Geruch auf, der besonders stark sich bemerkbar machte, als das Ganze zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxydes auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt wurde, bis kein Aufperlen mehr stattfand. Jetzt wurde wiederum ausgesalzen, das Öl abgehoben, die Lauge mit Äther extrahiert, Öl und Ätherextrakt mit Baryumoxyd resp. Kaliumkarbonat getrocknet und alsdann über Baryumoxyd destilliert. Beim ersten Versuche wurde nach dem Abtreiben des Äthers im Vacuum destilliert.

Hierbei stieg das Thermometer bei 16 mm Druck fortwährend langsam bis gegen 100°, während ein dünnflüssiger, kampferartig zugleich schwach basisch riechender Körper überging. Alsdann destillierte die Hauptfraktion, welche stärker basischen, mehr koniinartigen Geruch zeigte, bis etwa 140° über. Zurück blieb ein dunkles Harz. Bei einem zweiten Versuche wurde in einem gewöhnlichen Fraktionierkolben bei unvermindertem Druck gearbeitet. Hierbei stellte sich das Thermometer nirgendwo fest ein, sondern stieg fast gleichmässig bis gegen 220—225°; zurück blieb wiederum ein Harzkuchen.

Um eine bessere Trennung möglichst ohne Zersetzung zu erreichen, wurde das Destillat, und bei einem weiteren Versuche direkt die mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierte und mit Baryumoxyd getrocknete Base, in einem kleinen Kölbchen mit seitlicher Wasserstoffzufuhr unter Anwendung eines eingeschliffenen Linnemann'schen Aufsatzes mehrmals fraktioniert, wobei jedesmal noch eine schwache Zersetzung stattfand. Hierbei erhielt ich die erste Fraktion bei 76—80°, die zum grössten Teile aus Alkohol bestand. Mit Jodjodkali und Natronlauge geschüttelt gab dieselbe Jodoform. Ausserdem war, wie durch den Geruch konstatiert wurde, noch ein anderer Körper vorhanden, der obigen Kampfer-Mentholgeruch zeigte. In der folgenden Fraktion, bei der das Thermometer langsam bis gegen 110° stieg, war dieser Geruch noch stärker. Zugleich trat aber schon der basische Geruch auch deutlicher hervor. Alsdann stieg das Thermometer schneller bis gegen 165—170°, von da an wieder langsamer bis gegen 208°. Über 210° bis 216° ging beim letzten Versuche ein farbloses, nicht stark basisch riechendes Öl über, welches

beim Abkühlen zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrte. Alle Fraktionen sind wasserhell und leicht zersetzlich. Selbst im zugeschmolzenen Rohr trat anscheinend Zersetzung ein, da eine leichte Gelbfärbung bemerkbar wurde. Obiger fester Körper zeigte im zugeschmolzenen Kapillarrohr den Sm. P. von 27—33°. Nach einiger Zeit war neben der aufgetretenen leichten Färbung auch der Sm. P. heruntergegangen, so dass bei 20° der grösste Teil ölig war. An der Luft verflüssigt sich der Körper sofort, da er sehr hygroskopisch ist. Dagegen halten sich die Krystalle auf Ton gestrichen im Exsikkator über Schwefelsäure. Sobald sie mit feuchter Luft zusammenkommen, zerfliessen sie wieder. Zur Analyse wurde ein Teil der Krystalle auf Ton in den Exsikkator gebracht, alsdann nach einiger Zeit schnell in einem Röhrchen durch Erwärmen verflüssigt und so im Porzellanschiffchen auf Kupferoxyd getröpfelt. Da die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur schon flüchtig ist — (sie bildet mit Salzsäure schwache Nebel) — wurden bei der Stickstoffbestimmung keine genau stimmenden Resultate erzielt. Bei der zweiten Analyse wurde die durch Erwärmen verflüssigte Substanz in einem kleinen Röhrchen auf Kupferoxyd getröpfelt, und dieses im Porzellanschiffchen in das Rohr gebracht. Die Substanz ohne Kupferoxyd im Röhrchen einzufüllen, war nicht angängig, da bei den Kohlenwasserstoffanalysen sich immer eine geringe Zersetzung der an die Wand des Rohres destillierenden Base bemerkbar gemacht hatte. Die Analysen ergaben, dass das Dimethylpyridazin vorlag.

0,1358 Sbst.: 0,3302 CO_2, 0,0913 H_2O
0,1833 » 40,9 ccm N (22° 742 mm)
0,1664 » 37,8 » (23° 742 mm)
Für $C_6H_8N_2$ ber. C 66,58, H 7,45, N 25,97
gef. » 66,32 » 7,52 » 25,21; 25,57

Die Base gab in absolutem Alkohol gelöst und mit einer mit alkoholischer Salzsäure angesäuerten Lösung von Goldchlorid in absolutem Äther versetzt ein gut krystallisierendes Goldsalz, welches bei 110—112° unzersetzt schmolz. Bei der Anwesenheit von auch nur ganz minimalen Wassermengen, wie sie z. B. gewöhnlicher Äther enthält, fällt dagegen das Salz ölig aus. Auch ist das Salz in alkoholischer Lösung nicht sehr beständig. Nach und nach tritt Dunkelfärbung der ursprünglich hellbraunen Flüssigkeit ein. Dagegen ist das trockne Salz luftbeständig und haltbar. Im Benzolbade getrocknet zeigte es keinen Gewichtsverlust. Die Analyse des Salzes ergab, dass zwei Moleküle salzsaures Dimethylpyridazin mit einem Moleküle Goldchlorid krystallisiert waren.

0,3338 Sbst.: 0,2983 CO_2 0,0907 H_2O
0,3051 » 27,8 ccm N (23,5° 737 mm)
0,2532 » 22,5 » » (20,5° 733,5 mm)
0,2025 » 0,2418 AgCl
0,1239 » 0,0411 Au
Für $(C_6H_8N_2 . HCl)_2AuCl_3$
ber. C 24,29, H 3,06 N 9,47 Cl 29,89 Au 33,27
gef. » 24,37 » 3,04 » Mittel 10,07 $\binom{a)\ 10,17}{b)\ 9,97}$ » 29,52 » 33,17 Sa. 100,17%

Bei Beurteilung des Resultates der Chlorbestimmung muss in Betracht gezogen werden, dass bei der Zerstörung der Substanz im geschlossenen Rohre mit Salpetersäure unter Zusatz von Silbernitrat sich auch metallisches Gold abscheidet, welches nach dem Abfiltrieren und Auswaschen der Gesamtabscheidung mit Königswasser gelöst werden musste. Hierbei geht notwendigerweise eine kleine Menge Chlorsilber in Lösung, die durch nachfolgendes Verdünnen mit Wasser und nochmaliges Filtrieren nicht mehr quantitativ zur Wägung gebracht werden kann.

Es entspricht dieses Goldsalz den von Gottfried Fenner und Julius Tafel [1]) beschriebenen anormalen Goldsalzen von Piperidin, Methylpiperidin, Isopropylamin, Dimethylpyrrolidin und Chinolin. Diese stellen die Autoren dar in alkoholischer Lösung oder durch Fällen der alkoholischen Lösung der Goldsalze mit Äther, selbst bei Anwesenheit von überschüssigem Goldchlorid. Dagegen entstanden im Wasser stets die normalen Goldsalze, die sich teilweise anfangs ölig abscheiden. Auch gingen die anormalen Goldsalze stets beim Übergiessen mit Wasser in die normalen über. Dieselbe Beobachtung machte ich bei dem Dimethylpyridazin-Goldsalze. Bei dem Versuche, dasselbe aus Wasser allein oder unter Zusatz von Alkohol umzukrystallisieren, zeigte sich, dass dasselbe in Wasser schwer löslich war, aber immer ölig ausfiel. Auch lässt sich oben angeführtes Verhalten des Goldsalzes aus alkoholätherischer Lösung bei Gegenwart von geringen Wassermengen ölig auszufallen, darauf zurückführen, dass auch hier durch das Wasser das normale Salz wenigstens teilweise gebildet wird, und dieses sich ölig abscheidet. Eine Bestätigung hierfür erhielt ich bei einem folgenden Versuche, den ich unternahm, um zu prüfen, ob das reine Dimethylpyridazin auch leicht durch Salzsäure aufgespalten würde. Bei diesem Versuche gelangte ich zum normalen Goldsalze.

Es wurden einige Tropfen durch Erhitzen verflüssigter Base mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert und im Vacuum über Ätzkali eingedunstet. Hierbei hinterblieb eine aus flachen, äusserst hygroskopischen Nadeln bestehende Krystallmasse, die von

1) Ber. 32, pag. 3220.

geringer Menge schwach bräunlichem Harze durchsetzt war. Eine geringe Zersetzung hatte also stattgefunden. Die an der Luft sofort wieder zerflossene Masse wurde mit Wasser aufgenommen und vorerst mit wenig Goldchlorid versetzt. Es entstand eine ölige, gelbbraune, aus kleinen Tropfen bestehende Ausscheidung. Durch Schütteln wurde dieselbe zusammengeballt und abfiltriert. Auf diese Weise war das Harz entfernt. In der filtrierten Flüssigkeit entstand durch weiteren Zusatz von Goldchloridlösung eine milchige Trübung. Nach dreitägigem Stehen im Eisschranke hatten sich am Boden hellgelbe Nadeln nebst einem festen, nicht krystallinischen Kuchen abgeschieden. Beim Versuche, die Nadeln abzufiltrieren, zerflossen sie mit dem Ölkuchen. Letzterer wurde jetzt auf Ton gebracht und nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol und Äther umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle zeigten dieselbe Form, wie das oben beschriebene anormale Goldsalz. Der Sm. P. lag bei 105—110°. Es liegt also wohl das gleiche anormale Goldsalz vor. Gestützt wird diese Ansicht noch durch den Umstand, dass ich schon vorher aus nicht völlig reiner Base direkt in alkohol-ätherischer Lösung ein Goldsalz erhielt, welches denselben Sm. P. und zugleich den Goldgehalt von 33,17 % zeigte, der mit dem theoretisch geforderten gut übereinstimmt.

Dagegen wurden beim Eindunsten der wässrig-alkoholischen Mutterlaugen im Vacuumexsikkator Krystalle in Nadelform erhalten, die zunächst zur Entfernung des überschüssigen Goldchlorids mit Äther gewaschen wurden. Nach dem Trocknen zeigten die Krystalle den Sm. P. von 170—175° ohne Zersetzung. Eine vorgenommene Goldbestimmung zeigte, dass das normale Goldsalz vorlag, welches aber beim Aus-

waschen mit Äther schon einen geringen Teil seines Goldgehaltes abgegeben hatte.

0,0835 Sbst.: 0,0360 Au

Für $C_6H_8N_2 . HCl . AuCl_3$ ber. 44,00 gef. 43,12 % Au

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Dimethylpyridazins.

Die von 196—210° übergehende Fraktion der Base wurde in Wasser unter Zusatz von Alkohol gelöst und mit Sublimatlösung versetzt. Nach einiger Zeit wurde der aus feinen Nadeln bestehende Niederschlag abfiltriert, einigemale mit Wasser gewaschen und sofort im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, da er in feuchtem Zustande anscheinend nicht haltbar war. Ebenso liess er sich nicht unverändert umkrystallisieren, sondern zeigte dabei grosse Neigung zum Verharzen. Die Analyse des Körpers ergab, dass auch hier ein Doppelsalz mit unbestimmtem Sublimatgehalt vorlag, ebenso wie bei den entsprechenden Doppelsalzen des Dimethylpyridazin-Mono- und Dicarbonsäureesters.

0,3167 Sbst.: 0,1845 HgS = 50,21 % Hg; 0,2270 AgCl = 18,14 % Cl

Für $HgCl_2$ aus dem gefundenen Quecksilbergehalte berechnete Gehalt an Cl 17,78 gef. 18,14

0,3236 Sbst.: 19,5 ccm N (23,5° 745 mm) = 8,30 % N

Die dem gefundenen Stickstoffgehalte entsprechende Menge Dimethylpyridazin ist 31,99 %

Für $C_6H_8N_2 . HgCl_2$

ber. Dimethylpyridazin 28,51, Cl 18,69, Hg 52,80

gef. » 31,99 » 18,14 » 50,21 Sa. 100,34 %

Untersuchung der niedriger siedenden Fraktionen der Base.

Um Aufschluss über die das Dimethylpyridazin begleitenden Körper zu gewinnen, wurden die niedriger siedenden Fraktionen auch analysiert. Hierbei zeigte sich, dass mit abnehmendem Siedepunkte das Dimethylpyridazin auch stärker mit einem höheren

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt zeigenden Körper verunreinigt war.

I. Fraktion S.P. 170—185°: 0,2237 Sbst.: 0,5486 CO_2, 0,1990 H_2O
0,1676 » 0,4117 » 0,1186

II. Fraktion » 168 -175°: 0,1886 » 0,4680 » 0,1591

Für $C_6H_8N_2$ ber. C 66,58 H 7,45

gef. I. Fraktion 170—185 : » 66,88 » 7,90
66,99 7,92

II. Fraktion 168—175°: » 67,68 » 9,43

Diese Fraktionen, welche neben dem schwach basischen Geruch auch den schon oben angeführten Kampfergeruch zeigten, lösten sich nicht völlig in Wasser unter Zusatz von Salzsäure. Alle Fraktionen (selbst der zuerst abdestillierte Äther und Alkohol) gaben wegen der leichten Flüchtigkeit der Base mit Sublimat weisse Niederschläge, die aber amorph sind und sich bald schmutzig gelbrot färben. Die Filtrate dieser Niederschläge zeigen bei den niederen Fraktionen auch wieder den Kampfergeruch. Aus diesem Umstande und weil sich die niedrig siedenden Fraktionen nicht völlig in Salzsäure lösen und beim Fraktionieren des Rohproduktes gegen 100° das Thermometer langsamer stieg, nehme ich an, dass ein etwa bei 100° siedender, leicht flüchtiger, nicht basischer Körper das Dimethylpyridazin verunreinigt. Derselbe könnte vielleicht aus intermediär gebildetem Acetonylaceton durch Einwirkung des Ätzbaryts entstanden sein. Vielleicht ist aber auch noch das Dimethylhexahydropyridazin vorhanden. Auf dieses deutet hin, dass zur Oxydation der durch Verseifung erhaltenen Base nur sehr geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd erforderlich waren, trotzdem bei der ganzen Operation die Substanz nicht viel mit der Luft in Berührung gekommen war. Infolgedessen ist vielleicht auch an-

zunehmen, dass, wenn auch, wie schon verschiedentlich [1]) festgestellt wurde, einige Dihydropyridazine sich sofort durch den Luftsauerstoff oxydieren, hier doch daneben eine Selbstoxydation und Reduktion stattgefunden hat, die zum beständigeren Dimethylpyridazin und Dimethylhexahydropyridazin führte. Es würde sonst wohl die erhaltene Base nicht mehr reduzierend auf ammoniakalische Silberlösung gewirkt haben.

Auf eine weitere Untersuchung über diese Vorgänge wurde nicht eingegangen.

Versuche zur Gewinnung des freien Dimethylpyridazins durch Abspaltung der Carboxylgruppen vermittelst Erhitzen mit Salzsäure.

Bevor vorstehend beschriebene Verseifungsversuche des Dihydroesters ein positives Resultat ergeben hatten, versuchte ich nach dem Vorgange von E. Täuber [2]) durch Erhitzen mit Salzsäure die Carboxylgruppen abzuspalten und so zu dem salzsauren Dimethylpyridazin zu gelangen. Es ergab sich hierbei, dass konzentrierte und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salzsäure beim Erhitzen auf 180—220° zwar aus der Dimethylpyridazindicarbonsäure die Carboxylgruppen eliminierten, dass aber die entstandene Base so stark verharzt war, dass ihre weitere Verarbeitung nicht lohnte. Dasselbe Resultat gab ein Versuch, bei dem der Dimethylpyridazindicarbonsäureester in Alkohol gelöst mit 1 + 1 verdünnter Salzsäure erhitzt wurde. Ich ging nunmehr darauf aus, durch Salzsäureeinwirkung direkt auf den Dihydroester zum Dihydrodimethylpyridazin zu gelangen.

1) Smith, Annalen 289, pag. 316.
Denks Inaug. Diss. Erlangen 1902.

2) Ber. 28. I, pag. 451.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass konzentrierte Säure verkohlend wirkte, nahm ich fünfprozentige Säure und erhitzte mit der zehnfachen Menge den Ester im geschlossenen Rohre. Schon bei 100° zeigte sich eine Einwirkung, indem Kohlensäure abgespalten wurde, jedoch blieb die grösste Menge des Körpers als schwachgelbes Öl ungelöst; selbst nach zweitägigem Erhitzen war noch keine völlige Lösung erfolgt. Das Öl erstarrte nicht, wenn die geöffnete Bombe einige Stunden in Eis stand. Bei Steigerung der Temperatur war die Einwirkung eine bessere. Die Menge des ungelöst bleibenden Öles nahm ab, zugleich wurde aber auch der Rohrinhalt dunkler gefärbt. Durch Erhitzen während 20 Stunden bei 115—125° wurde bis auf eine geringe Menge Öl alles zu einer gelbbraunen klaren Flüssigkeit gelöst, die nach dem Öffnen der Bombe alsbald eine rotviolette Färbung annahm. Das Öl wurde aus der sauren Flüssigkeit mit Äther entfernt, und alsdann die Lösung mit Kaliumkarbonat schwach übersättigt. Hierbei entstand eine milchige Trübung und nach einigem Stehen in Eiswasser schied sich ein amorpher, schmutzig weisser Körper ab, der in Alkohol sehr leicht unter sofortiger Rotfärbung löslich war, ohne aber aus dieser Lösung wieder erhalten werden zu können. Dagegen ging beim Auskochen mit Wasser eine geringe Menge in Lösung und fiel beim Erkalten alsbald in haarfeinen Nadeln aus, die bei 178° schmolzen und sich alsbald rosa färbten. Der grösste Teil der Abscheidung war in Wasser unlöslich nnd blieb als rote Harzmasse, die in Aceton und Alkohol sehr leicht löslich war, zurück.

Die von der durch Kaliumkarbonat hervorgerufenen Abscheidung abfiltrierte Lauge wurde nochmals mit viel Kaliumkarbonat behufs Aussalzung der

freien Base versetzt und alsdann mit viel Äther häufig ausgeschüttelt. Der rotbraune Ätherauszug wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet, mit Tierkohle entfärbt und alsdann zur Trockne gebracht und der ölige Rückstand über Baryumoxyd destilliert. Schon bei etwa 100° ging wasserhelles, dünnes Öl über. Bei fortwährendem regelmässigem Steigen der Temperatur bis 300° wurde das Destillat alsbald über 200° dickflüssiger und rosafarben. Bei 300° ging ein dickflüssiges, in Wasser fast unlösliches, grellrotes Öl über, welches einige wenige Krystalle enthielt. Die über 250° übergehenden Anteile wurden mit Wasser aufgenommen, mit Tierkohle behandelt, alsdann mit wenig Natronlauge und unter lang andauerndem Umschütteln öfters mit Benzoylchlorid versetzt. Nach der Entfernung des Natriumbenzoats mit Wasser hinterblieb eine geringe Menge eines in Alkohol äusserst schwer löslichen Körpers, der nach dem Umkrystallisieren den Sm. P. 217° zeigte und sich so als Tetrabenzoylhydrazin erwies, welches zu gleicher Zeit im hiesigen Laboratorium von meinem Studiengenossen Dencks [1]) dargestellt wurde. Durch die Bildung des Tetrabenzoylhydrazins war eine Ringsprengung und Abspaltung von Hydrazin durch die Salzsäurewirkung erwiesen. Zu demselben Resultate gelangte ich auch auf einem anderen Wege. Hier hatte ich zur Beschleunigung der Reaktion 7,0 Ester mit 30 ccm 5 % Salzsäure unter Durchleiten von Kohlensäure am Rückflusskühler über freier Flamme während 5 Stunden erhitzt, wobei fast alles in Lösung ging. Durch einmaliges Ausschütteln mit Äther wurde der nicht gelöste ölartige Rest entfernt, welcher nach längerem

[1]) l. cit.

Stehen im Vacuumexsikkator erstarrte und mit alkoholischem Kali verseift beim Ansäuern eine in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter lösliche Säure fallen liess. Das mit Äther ausgeschüttelte salzsaure Reaktionsprodukt wurde im Vacuum über Ätzkalk vor Licht geschützt eingedunstet. Hierbei schieden sich grosse, wasserhelle, stark hygroskopische Rhomboeder aus dem gelblichen, öligen Rückstande ab, die beim Erhitzen ohne Verkohlen sich verflüchtigten, ammoniakalische Silberlösung sofort reduzierten und nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser den Sm. P. 197° zeigten und sich so als Hydrazindichlorhydrat erwiesen. Beim Übersättigen des von dem Hydrazindihydrochloride befreiten Öles mit Ammoniak in wässriger Lösung entstand eine milchige Trübung, die nach dem Erstarren in Eis abfiltriert, in Wasser teilweise löslich war und in haarfeinen Nadeln vom Sm. 178° beim Erkalten wieder ausfiel. Anscheinend ist dies derselbe Körper, der durch Kaliumkarbonat aus dem Verseifungsprodukte des Esters mit Salzsäure im geschlossenen Rohre entstand; vielleicht ist der Körper ein durch Ringaufspaltung entstandenes Monohydrazon. Es würde dies seine leichte Zersetzbarkeit auch erklären. Zur Analyse langte in beiden Fällen die umkrystallisierte Substanz nicht.

Nachdem ich zu dem Dimethylpyridazin durch Verseifung des Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureesters mit Ätzbaryt gelangt war und dessen gut krystallisierendes Goldsalz erhalten hatte, versuchte ich auch aus den nicht zur Benzoylierung verwendeten, bei der Destillation unter 250° übergegangenen Anteilen obiger Base das Goldsalz zu erhalten, um so nachzuweisen, ob auch durch die Verseifung und Abspaltung der Carboxylgruppen mit Salzsäure neben

Hydrazindichlorhydrat das salzsaure Dimethylpyridazin entstanden war.

Zu dem Zwecke wurde die Base in Wasser gelöst, darauf filtriert und das etwas milchige Filtrat mit konzentrierter Sublimatlösung versetzt. Hierbei entstand ein weisser, amorpher Niederschlag, der sich alsbald schmutzig gelbrot färbte. Durch Zusatz von Salzsäure ging der grösste Teil in Lösung. Das Ganze wurde darauf einige Zeit auf dem Wasserbade schwach erwärmt, um vorhandenes salzsaures Hydrazin durch das Sublimat zu oxydieren. Von dem grauroten Niederschlage wurde abfiltriert. Das schwachgelbe Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und nach dem Filtrieren völlig farblos erhalten. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade färbte sich die Lösung wieder hellbraun. Zurück blieb eine braune, syrupartige Masse, welche im Vacuumexsikkator alsbald zu strahligen, äusserst hygroskopischen Krystallen erstarrte. Dieselben wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Äther gefällt. Die so erhaltenen schmutzig weissen bis hellbraunen Krystalle zeigten den Sm. P. 150—170°. Sie wurden wieder in Alkohol gelöst, dann mit alkoholischer Goldchloridlösung versetzt und durch Überschichten mit viel absolutem Äther gefällt. Das so in flachen, derben Nadeln oder Plättchen erhaltene gelbseidenglänzende Goldsalz zeigte den undeutlichen Sm. P. 105—110° und war den Analysen gemäss identisch mit dem Goldsalze, welches aus dem reinen Dimethylpyridazin dargestellt worden war.

0,2812 Sbst.: 0,2503 CO_2, 0,0832 H_2O
0,3343 » 0,2950 » 0,0945 »
0,0832 » 0,0272 Au
0,0807 » 0,0263 »

Für $(C_6H_5N_2 . HCl)_2 . AuCl_3$

ber. C 24,29 H 3,06 Au 33,27

gef. » 24,27. 24,07 » 3,31. 3,17 » 32,69. 32,59

Es entsteht also auch durch Erhitzen mit 5 % Salzsäure im geschlossenen Rohre aus dem Dimethyldihydrodicarbonsäureester neben andern Körpern das Dimethylpyridazin.

Versuche zur Gewinnung der Pyridazintetracarbonsäure.

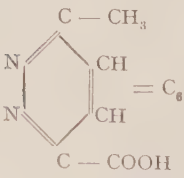
Zuerst wurde versucht, die Dimethylpyridazindicarbonsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, wobei sich ergab, dass die Säure selbst bei dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und Stehen über Nacht nicht verändert wurde. Ebenso zeigte ein weiterer Versuch, dass der Dihydrodicarbonsäureester nur bis zur freien Dicarbonsäure in alkalischer Lösung oxydiert werden kann.

Bei einem folgenden Versuch wurden 2 ccm 1 + 4 verdünnte Salpetersäure auf 0,1 gr Dicarbonsäure drei Stunden im geschlossenen Rohre bei 130° einwirken lassen. Beim Öffnen war starker Druck vorhanden. Der gelbgefärbte Rohrinhalt hinterliess beim Eindunsten auf dem Wasserbade eine geringe Menge einer gelben Schmiere, die am anderen Tage im Vacuumexsikkator zu federartig verzweigten leicht zerfliessenden Krystallen erstarrt war. Gemäss diesen Beobachtungen scheint die Salpetersäure Kohlensäure abspaltend gewirkt und das salpetersaure Salz des Dimethylpyridazins gebildet, oder den Pyridazinkern ganz zerstört zu haben unter Bildung von Ammonnitrat.

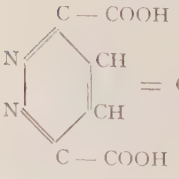
Ein letzter Versuch wurde mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung gemacht. Zu dem Zwecke wurde 1,0 Säure in heissem Wasser gelöst, mit 5 ccm

konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert und darauf nach und nach mit 200 ccm 1 % Kaliumpermanganatlösung versetzt. Anfangs erfolgte hierbei sofort Entfärbung. Nachdem etwa 50 ccm Lösung zugesetzt waren, schied sich aber immer mehr Manganschlamm ab. Nach dem Verschwinden der roten Farbe wurde noch etwa $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, der Manganschlamm abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedunstet. Hierbei schieden sich beim Erkalten der konzentrierten Lauge federförmig aneinandergelagerte lange, feine Nadeln ab, die aus Wasser umkrystallisiert den Sm. P. 246—248° zeigten. Unter starker Gasentwickelung entsteht dabei ein gelbes bis gelbbraunes Öl. In absolutem Alkohol sind dieselben auch löslich, ebenso in Aceton, sehr schwer dagegen in Chloroform, Äther, Ligroin und Benzol. Durch Umkrystallisieren aus heissem absolutem Alkohol wird der Körper in kleinen Prismen erhalten. In Kalilauge ist der Körper leicht löslich, ebenso in heissem Wasser, schwieriger in kaltem. Die Analyse ergab folgende Daten:

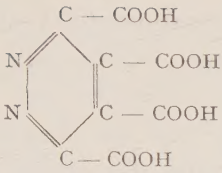
0,1034 Sbst.: 0,1800 CO_2 = 47,48 % C
0,0481 H_2O = 5,20 % H



Für $C_6H_6N_2O_2$ ber. | + 1 H_2O | + 2 H_2O kryst.
C 52,17 | 46,16 | 41,38
H 4,35 | 5,13 | 5,75



Für $C_6H_4N_2O_4$ ber. C 45,55
H 6,33

Für  = $C_8H_4N_2O_8$ ber. C 37,50 H 1,56

Eine weitere Untersuchung wurde nicht vorgenommen.

Kurz zusammengefasst sind die wichtigsten Ergebnisse vorstehender Arbeit folgende:

Aus einem Molekül Diacetbernsteinsäureester und einem Molekül Hydrazinhydrat entsteht sofort in alkoholischer Lösung der Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester, und zwar reagiert der Diacetbernsteinsäureester nach der Ketonformel entgegen der von Smith ausgesprochenen Ansicht über die Reaktion von γ-Diketonen [1]). Diese Reaktion ist ferner ein neues Beispiel, dass die von Posner aufgestellte Kondensationsregel der Diketone mit benachbarter Methylgruppe für Mercaptane, nicht aber für stickstoffhaltige Körper allgemeine Gültigkeit hat [1]).

Der Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester ist ebenso wie die aus ihm dargestellten Derivate mit Ausnahme der Dimethylpyridazindicarbonsäure nicht sehr beständig. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird er zerstört, bei Anwendung von verdünnter Salzsäure wird Hydrazin abgespalten, neben Bildung von Dimethylpyridazin.

Letzteres entsteht ferner durch Verseifen des Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureesters mit Alkali- oder Baryt-Lauge neben anderen nicht untersuchten Körpern.

1) Cf. Allgemeiner Teil.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat einesteils und Salpetersäure andererseits wurden aus dem Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester der Dimethylpyridazindicarbonsäureester und aus diesem die entsprechende Säure und deren Salze dargestellt, von denen besonders die der Erdalkalien gut krystallisieren, wohingegen die Schwermetallsalze sich leicht in basische Salze verwandeln.

Auch die Dimethylpyridazinestersäure und ihr Kalisalz wurde bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten.

Es wurden ferner bei der Verseifung des Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureesters mit Alkalilauge der Dimethyldihydropyridazinmonocarbonsäureester sowohl direkt, als auch durch Zersetzen des ausgeschiedenen Kalisalzes mit Salzsäure erhalten. Durch Oxydation mit Salpetersäure entstand daraus der Dimethylpyridazinmonocarbonsäureester.

Während die Dimethylpyridazindi- und monocarbonsäure isoliert werden konnten, scheinen die entsprechenden Dihydroderivate unbeständig zu sein.

Alle isolierten Dimethylpyridazinester und auch das Dimethylpyridazin geben mit Quecksilberchlorid Doppelsalze von unbestimmter Zusammensetzung. Das Dimethylpyridazin kann am besten vermittelst Goldchlorid identifiziert werden, mit welchem es zwei Doppelsalze bildet der Formel:

$$AuCl_3 \cdot C_6H_8N_2 \cdot HCl \text{ und}$$
$$AuCl_3 \cdot (C_6H_8N_2 \cdot HCl)_2.$$

Der Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester kann in alkalischer Lösung nur bis zur Dimethylpyridazindicarbonsäure oxydiert werden, während in saurer Lösung die Oxydation weiter geht.

Am Schlusse dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. C. Paal für die Anregung zu vorliegender Arbeit und die vielfachen Ratschläge bei der Anfertigung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich Johann Baptiste Ubber zu Worringen, Landkreis Köln, am 30. April 1874, als Sohn des Dachziegelfabrikanten Paul Ubber und seiner Ehefrau Anna Maria geb. Blank und katholisch getauft. Nachdem ich an dem Königl. preussischen Gymnasium an Marzellen zu Köln den Befähigungsnachweis zum einj.-freiw. Militärdienste erhalten hatte, widmete ich mich der pharmazeutischen Laufbahn und trat Ostern 1891 in Giessen in der Universitätsapotheke in die Lehre, bestand 1894 in Darmstadt die pharmazeutische Gehülfenprüfung mit Auszeichnung und bezog nach dreijährigem Konditionieren als Gehülfe Ostern 1897 die Universität Berlin. Daselbst legte ich Herbst 1898 das Staatsexamen mit Note I ab und widmete mich von da an dem speziellen Studium der Chemie, vorerst noch an der Berliner Universität. Vom 1. Januar 1899 bis 1. Januar 1900 genügte ich gleichzeitig meiner Militärpflicht als einj.-freiw. Militärapotheker im hyg.-chem. Laboratorium der Königl. Kaiser-Wilhelms-Akademie in Berlin, wo ich fortdauernd mit der Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen beschäftigt war. Ostern 1900 bezog ich die Universität Erlangen, woselbst ich am 11. Dezember 1900 das Verbandsexamen bestand und im pharm.-chem. Institute vorstehende Arbeit anfertigte. Anfangs Wintersemester 1902/1903 bestand ich ebendaselbst das Staatsexamen für Nahrungsmittelchemiker mit Note I.

Während meines Studiums hörte ich die Vorlesungen von folgenden Dozenten

a) Berlin: v. Buchka, Emmerling, A. Engler, E. Fischer, Gabriel, Garke, van t'Hoff, Lasson, Liebreich, J. Munk, Thoms, W. Traube, H. Virchow, E. Warburg.

b) Erlangen: Busch, Fleischmann, Heim, Paal, Solereder, E. Wiedemann.